UNIVERSITE DE DIJON

institut de biologie appliquée à la nutrition et à l'alimentation

LABORATOIRE DE BIOLOGIE PHYSICO-CHIMIQUE

THÈSE

présentée à la FACULTE DES SCIENCES FONDAMENTALES et APPLIQUEES

pour obtenir le titre de DOCTEUR-INGENIEUR

par

Mohamed MATHLOUTHI

Ingénieur E.N.S.I.A.

Sujet

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ETAT PHYSIQUE DU SACCHAROSE APRES CRYODESSICCATION

Soutenue le 2 JUILLET 1973 devant la Commission d'Examen

M.	P. BARRET	Président
M.	N. GERARD	Membre du Jury
Mlle	D. SIMATOS	Rapporteur

N° d'inscription au C.N.R.S. - A.O.8557

UNIVERSITE DE DIJON

institut de biologie appliquée à la nutrition et à l'alimentation

LABORATOIRE DE BIOLOGIE PHYSICO-CHIMIQUE

THÈSE

présentée à la FACULTE DES SCIENCES FONDAMENTALES et APPLIQUEES

pour obtenir le titre de DOCTEUR-INGENIEUR

par

Mohamed MATHLOUTHI

Ingénieur E.N.S.I.A.

Sujet

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ETAT PHYSIQUE DU SACCHAROSE APRES CRYODESSICCATION

Soutenue le 2 JUILLET 1973 devant la Commission d'Examen

M.	P. BARRET	Président
M.	N. GERARD	Membre du Jury
Mlle	D. SIMATOS	Rapporteur

N° d'inscription au C.N.R.S. - A.O.8557

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Biologie Physico-Chimique de l'Institut de Biologie Appliquée à la Nutrition et à l'Alimentation.

Je suis heureux de pouvoir exprimer à Mademoiselle le Professeur D. SIMATOS ma profonde gratitude pour l'accueil qu'elle m'a réservé dans son laboratoire et les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie Monsieur le Professeur P. BARRET pour la sollicitude qu'il m'a témoignée en s'intéressant à mon travail et en acceptant d'être Président du Jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur N. GERARD, Directeur du Département de Génie Mécanique à l'I. U. T. de Dijon, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membre du Jury.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'aimable collaboration de différents laboratoires de la Faculté des Sciences de Dijon :

Laboratoire de Zoologie pour la microscopie électronique
Laboratoire de Chimie pour la diffraction des rayons X
Laboratoire de Physique pour la diffraction électronique
Laboratoire de Géologie pour la microscopie à balayage

Que les responsables de ces laboratoires trouvent, ici, l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je remercie, aussi, les techniciens de ces laboratoires, ainsi que Monsieur TAISANT, Chercheur au laboratoire de Physique, qui m'a initié à la technique de la diffraction électronique.

Je remercie, enfin, mes camarades et le personnel du laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée et la sympathie qu'ils n'ont cessé de me manifester.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549828_0011

SOMMAIRE

		page
1-	INTRODUCTION	1
1-1-	Etat des travaux antérieurs	1
1-2-	Démarche suivie au cours de ce travail	4
1-3-	Préparation des échantillons	5
2-	ETAT PHYSIQUE DU SACCHAROSE CRYODESSECHE	8
2-1-	Observation au microscope optique	8
2-2-	Microscopie à balayage	9
2-3-	Diffraction des Rayons X	11
2-4-	Diffraction électronique	13
2-4-1-	Rappel du principe	13
2-4-2-	Résultats	14
2-4-3-	Conclusions	17
2-5-	Sorption de vapeur d'eau	17
2-5-1-	Courbe de sorption	17
2-5-2-	Nature de la cristallisation après sorption d'eau	18
2-6-	Conclusions	20
3-	FACTEURS INFLUENCANT LA CRISTALLISATION DU SACCHAROSE	22
3-1-	A l'état congelé	22
3-1-1-	La température	22
3-1-1-1-	Etude par A.T.D. de l'état physique des solutions congelées	22
3-1-1-2-	Traitement thermique	25
3-1-1-3-	Observations au cryomicroscope	25
3-1-2-	Ensemencement	27
3-1-3-	La concentration	28
3-1-4-	La viscosité	29
3-1-4-1-	Action des additifs déviscosants	30
3-2-	Facteurs influençant la cristallisation à l'état sec	35

3-2-1- Sorption de vapeur d'eau 35
3-2-2- Comportement du saccharose cryodesséché avec la température 36
3-2-2-1- Analyse thermique différentielle 39
3-2-2-2- Traitement thermique 41
3-3- Conclusions 42

4- CONCLUSION GENERALE 47

BIBLIOGRAPHIE 49

ANNEXES 53

INTRODUCTION

1- INTRODUCTION

Ce travail, bien que faisant appel à des concepts théoriques dont certains sont récents, est inspiré par une observation pratique sur les produits lyophilisés riches en sucres. L'absence de ces produits des circuits commerciaux est dûe à leur **grande hygroscopicité.** Leur très grande réactivité avec la vapeur d'eau est responsable des phénomènes de reprise en masse et déliquescence rendant les manipulations difficiles. L'eau absorbée favorise les réactions d'altération chimiques et biochimiques. Leur élaboration est, elle-même, délicate et coûteuse parce qu'elle nécessite des températures de travail très basses pendant la phase de congélation et des durées de séchage très longues.

L'étude de l'état d'organisation de l'un des constituants de ces produits : le saccharose, en cours de congélation, pendant et après la lyophilisation, devrait nous permettre de comprendre les raisons de leur très grande hygroscopicité. Cette propriété est certainement liée à la structure du produit. L'état d'organisation le plus stable étant l'état cristallin, nous devons rechercher le traitement permettant de s'en rapprocher.

L'utilisation de techniques, plus fréquemment employées pour l'étude des métaux et alliages, nous a aidé dans cette recherche. Trempe et recristallisation de la solution congelée, ainsi que le "recuit" prolongé du saccharose cryodesséché sont les méthodes ayant donné les meilleurs résultats. Du reste, même la terminologie est empruntée au domaine de la métallurgie.

1-1- Etat des travaux antérieurs sur les produits cryodésséchés

La structure des produits alimentaires séchés riches en sucres a intéressé beaucoup de chercheurs. C'est ainsi que WHITE et CAKEBREAD[1] ont conclu que les produits cryodesséchés contenant des sucres sont vitreux. Cet état les rend hygroscopiques, surtout s'ils sont finement divisés. Ils sont alors difficiles à stocker en présence d'humidité. D'autre part, la forte viscosité du verre ralentit la réhydratation du produit.

Plusieurs chercheurs ont constaté que les sucres déshydratés absorbent de l'eau et changent de structure en atmosphère humide. GUILBOT et DRAPRON[2] ont utilisé, pour vérifier la cristallinité de sucres comme le maltose, le cellobiose et le melezitose cristallisés après sorption d'eau, la mesure de la température de fusion. MAKOWER et DYE[3] ont étudié la cristallinité du saccharose séché par atomisation et du glucose lyophilisé par sorptométrie et leur étude est complétée par le travail de contrôle par microscopie et rayons X de PALMER, DYE et BLACK.[4]

Nombreuses sont les publications qui traitent de la cristallisation du lactose dans la poudre de lait séché. Les méthodes de contrôle, dans ce cas, ont fait appel à la calorimétrie[5], la sorptométrie[6] et la polarimétrie[7].

Tout le monde s'accorde sur une conclusion : les sucres séchés par évaporation (atomisation) ou par sublimation (lyophilisation) sont amorphes et hygroscopiques.

WHITE et CAKEBREAD[1] ont donné les méthodes d'obtention des sucres vitreux :

- concentration d'une solution à haute température,
- séchage sur tambour, par atomisation, ou par lyophilisation,
- congélation ultrarapide d'une solution,
- fusion du cristal et refroidissement.

Ils ont démontré l'hygroscopicité des sucres vitreux obtenus par ces différentes méthodes, mais ont spécifié que ces méthodes ne sont pas applicables indifféremment à tous les sucres. Le saccharose amorphe par exemple, n'est pas obtenu par fusion et refroidissement, mais par séchage. Les confiseurs[8] et les chocolatiers[9] ont observé que les sucres bouillis sont vitreux et qu'ils ont une température de dévitrification caractéristique.

Ainsi, l'état amorphe de ces sucres (bouillis, fondus ou séchés) n'est défini que par certaines de leurs propriétés : hygroscopicité, absence de forme tridimensionnelle, spectre de diffraction X diffus ... L'absence d'une structure rigide et cohérente de ces produits n'exclut pas qu'ils aient une structure microscopique ordonnée. Certes, la frontière entre l'état vitreux et l'état microcristallin est difficile à définir ; mais l'on sait[10] que le verre est une structure stable à haute température, hors d'équilibre aux températures usuelles, et gelé par suite de la très forte viscosité. Loin d'être homogène, c'est un empilement de particules de 100 à 1.000 Å.

Une explication précise de l'état vitreux est à rechercher pour pouvoir conduire le traitement du sucre cryodesséché. Mais la littérature manque de références traitant de l'état d'organisation des verres. Seuls quelques minéralistes, comme VUILLARD[11] ou des théoriciens de la cristallisation comme TAMMANN[12] en parlent. Pour obtenir du saccharose vitreux, ZUBTCHENKO[13] reprend une expérience que TAMMANN avait faite en 1911. Après fusion du sucre à 196°C, il remarque au cours du refroidissement une zone de cristallisation s'étendant de 96 à 120°C avec un maximum à 110°C. En refroidissant rapidement, il obtient un verre. Le verre de saccharose ainsi obtenu, n'a pas été étudié quant à son aptitude à recristalliser par sorption d'eau ou dans d'autres conditions.

Le sucre obtenu par cryodessiccation du saccharose, est-il vraiment un verre ? Tous les auteurs s'accordent à dire oui, trouvant dans son hygroscopicité et sa grande surface les caractéristiques de son état vitreux. Ils ont observé que la transformation successive à la sorption d'eau est une prise en masse[14] qui donne un produit d'aspect totalement différent du saccharose cryodesséché de départ.

Nous retrouvons dans la littérature des références à l'étude des interactions sucre-eau pendant la congélation, au cours du séchage et dans le produit sec. La solubilité du saccharose dans l'eau a surtout été étudiée aux températures élevées [15, 16, 17], et s'il existe, théoriquement[18], un eutectique (C = 63,6% et T =-13°C), nous n'avons pu observer la cristallisation de cet eutectique[19]. Plusieurs auteurs ont observé la fixation, à basse température, autour des molécules de saccharose, de molécules d'eau. PIDOUX[20] donne un aperçu des travaux faits à l'Institut de Microcalorimétrie de Marseille où l'on explique certaines anomalies de la viscosité des solutions sucrées sursaturées par l'existence de groupes de molécules de saccharose (essaims) hydratés. L'eau d'hydratation de ces groupements de molécules est comparable à celle que MOY et coll.[21] ont appelé "eau liée" des jus de fruits. Cette eau demeure non congelée aux très basses températures. C'est ce qui explique le rôle de protecteur des sucres lors de la congélation des produits biologiques[22].

Aux basses températures couramment utilisées au cours de la congélation des solutions sucrées, les conditions nécessaires à la cristallisation sont réalisées quant à la sursaturation, mais la température est très faible pour réaliser la condition cinétique. L'état du sucre est largement vitreux et il n'y a que YOUNG et JONES[18] pour signaler l'existence d'hydrates de saccharose à basse température.

Il est vrai que leurs observations portaient sur de très longues durées. L'absence de stabilité de ces hydrates nous laisse supposer que seul le cristal anhydre existe, mais que les hydrates obtenus par ces auteurs proviennent de la grande affinité de l'eau pour le sucre à basse température et que, loin d'être une eau de structure, l'eau de ces hydrates est une eau adsorbée ou liée par pont hydrogène. La vitrification de l'eau à basse température a été étudiée[23], ainsi que son comportement aux interfaces des solutés solides[24].

C'est souvent l'A.T.D. qui a été la méthode de contrôle de ces phénomènes. LUYET[25] a étudié par A.T.D. les transformations se produisant lors de la congélation et du réchauffement d'une solution de saccharose. Mac KENZIE[26] et REY[27] s'appuient sur cette méthode pour expliquer certaines anomalies de la cryodessiccation. CHAUFFARD[28] et Mac KENZIE[26] ont utilisé les observations microscopiques des produits en cours de congélation pour essayer de trouver un lien entre texture et histoire thermique du produit. L.REY[27] a été l'un des premiers à insister sur cette histoire thermique et a proposé le moyen que nous avons trouvé le plus efficace pour améliorer les conditions de la cryodessiccation : le traitement thermique.

1-2- Démarche suivie au cours de ce travail

Nous reprenons les techniques utilisées par différents auteurs : observations microscopiques, A.T.D., rayons X, et nous empruntons aux minéralistes étudiant la catalyse[29] et les phénomènes de surface[30], d'autres techniques comme la microscopie électronique par transmission et à balayage, ainsi que la diffraction des électrons. Cela nous permet d'étudier l'état d'organisation du saccharose lyophilisé, la nature de la transformation ordre-désordre lors de la sorption d'eau par ce produit ou lorsqu'il est soumis à un traitement thermique. Dans cette étude, nous avons, en partant des résultats antérieurs, mené notre travail dans deux directions :

a) Connaître l'état d'organisation du saccharose cryodesséché
b) Trouver un traitement permettant d'obtenir, par cryodessiccation un sucre stable aux température et humidité relative ambiantes.

Ces deux points sont d'ailleurs liés par le fait que la stabilité dépend de l'état d'organisation du produit. Cette stabilité est définie par PRIGOGINE[31] par un

bilan entropique équilibré. Pour des phénomènes irréversibles tels que la cristallisation à basse température ou la cristallisation des sucres amorphes, il y a instabilité du milieu homogène initial. Cette instabilité est caractérisée par une variation des propriétés physiques et de la structure du produit.

Pour connaître l'état d'organisation du saccharose cryodesséché, nous l'avons comparé à du saccharose cristallisé d'une part, et à du saccharose complètement amorphe d'autre part. Nous avons choisi, comme modèle de produit amorphe, le saccharose fondu et refroidi rapidement, que nous avons appelé "verre de saccharose".

1-3- Préparation des échantillons

Le choix de la concentration des solutions de saccharose étudiées a été fait dans l'optique d'exploiter ce travail dans le domaine de la lyophilisation des jus de fruits. Ainsi, nous avons étudié systématiquement la solution contenant 10 g de saccharose % g de solution, cette concentration étant proche de celle de la plupart des jus de fruits naturels.

La congélation a été réalisée dans des plateaux métalliques plongés dans un bain d'alcool éthylique dont la température est réglée manuellement par addition de glace carbonique. Ce réglage, bien qu'imprécis,nous a permis d'étudier des conditions de congélation différentes par leur température finale (de - 35°C à - 76°C) et par leur vitesse (0,1°C/mn à 9°C/mn). Les températures ont été enregistrées à l'aide d'une thermosonde à résistance de platine placée dans le produit. Les résultats sont portés sur le tableau n°1.

Le traitement thermique s'est fait sur tous les échantillons congelés rapidement dans une zone de température correspondant à un maximum de nucléation de la glace (- 35 à -45°C) et pendant des durées assez variables (1 à 72 heures).

La cryodessiccation est faite dans un appareil USIFROID (Procédés Rieutord). Le produit congelé se présente à la lyophilisation sous forme de plaque d'épaisseur 5 mm dans le plateau de congélation. Les températures et durées de sublimation ont été assez variables (tableau 1). Cette variation est liée au mode de congélation et au traitement précédant la cryodessiccation. La pression de vapeur d'eau dans l'enceinte de l'appareil était constante ($P = 8.10^{-3}$ Torr).

Le produit sec est conservé en atmosphère anhydre. Son humidité résiduelle est contrôlée juste après la fin de la lyophilisation par la méthode de Karl Fisher. Les valeurs trouvées montrent que dans l'ensemble le produit a bien séché. On trouve 0,9 à 4,6 % d'eau résiduelle.

Mais la grande hygroscopicité du saccharose lyophilisé impose une manipulation rapide, à l'abri de l'humidité de l'air, lors de la préparation des échantillons pour la diffraction des rayons X ou la diffraction électronique.

Tableau n° 1 : Conditions expérimentales de préparation des échantillons

n° échantillon	Congélation				Lyophilisation			humidité résiduelle
	nature	température finale	vitesse	traitement	durée de sublimation	température de sublimation	température finale	
1	saccharose 10%	- 70°C	5,8°C/mn	72 h à -37°C	17 h	-48°C à -42°C	+ 36°C	2,83%
2	"	- 35°C	0,1°C/mn	+ Myvérol	19 h	-40°C	+ 36°C	2,90%
3	"	- 36°C	0,3°C/mn	aucun	18 h	-32°C	+ 36°C	2,97%
4	"	- 36°C	0,15°C/mn	+ saccharose	18 h	-32°C	+ 36°C	3,6%
5	"	- 70°C	7°C/mn	16 h à -40°C	18 h	-40°C	+ 30°C	2,66%
6	lactose 10%	- 45°C	9°C/mn	"	15 h	-37°C	+ 30°C	1,78%
7	saccharose 10%	- 35°C	0,5°C/mn	+ lactose	12 h	-31°C	+ 30°C	4,63%
8	"	- 76°C	7,5°C/mn	4 h à -35°C	16 h 30	-39°C	+ 50°C	0,61%
9	"	- 48°C	0,37°C/mn	+ Pan Aid et agitation	18 h 30	-32°C	+ 50°C	2,47%
10	"	- 45°C	0,38°C/mn	Myvérol et agitation	27 h 30	-32°C	+ 50°C	3,70%
11	"	- 35°C	0,1°C/mn	+ sol.sat.à 20°C	18 h 30	-33°C	+ 50°C	1,02%
12	"	- 50°C	2,5°C/mn	4 h à -45°C	22 h	-39°C	+ 40°C	2,4%
13	"	- 50°C	0,5°C/mn	2 h 30 à -50°C	15 h	-39°C	+ 40°C	3,10%
14	"	- 40°C	0,1°C/mn	+ Pan Aid	23 h	-39°C	+ 40°C	3,2%
15	"	- 50°C	3°C/mn	6 h à -45°C	25 h	-48°C	recuit 60°C	1,33%
16	"	- 50°C	4°C/mn	agitation	52 h	-48°C	recuit 60°C	0,90%
17	"	- 50°C	5°C/mn	4 h à -35°C	28 h	-38°C	recuit 95°C	0,90%
18	saccharose 20%	- 50°C	1°C/mn	4 h à -35°C	27 h	-38°C	recuit 95°C	0,90%
19	saccharose 10%	- 45°C	3°C/mn	2 h à -40°C	24 h 30	-38°C	recuit 80°C	0,90%
20	"	- 45°C	0,5°C/mn	1 h à -40°C	24 h 30	-36°C	recuit 80°C	0,90%

ETAT PHYSIQUE DU SACCHAROSE CRYODESSECHE

2- ETAT PHYSIQUE DU SACCHAROSE LYOPHILISE

Pour déterminer la structure du saccharose cryodesséché, nous avons utilisé des méthodes d'observation directe : microscopie optique, microscopie électronique par transmission et à balayage et des méthodes indirectes : rayons X, diffraction électronique, Analyse Thermique Différentielle, sorption de vapeur d'eau.

2-1- Observation microscopique

Sous un microscope WILD équipé d'une chambre microphotographique, nous avons regardé des échantillons de saccharose cristallisé, et de verre de saccharose obtenu par fusion du cristal. Nous avons comparé les figures observées aux modèles de cristaux donnés par VAVRINECZ[32] et YOUNG et JONES[18] récapitulés sur le tableau n° 2 .

Cette observation s'est faite sur des échantillons placés dans une solution saturée de saccharose (C = 64,2 g sucre % g solution) à 20°C. Nous remarquons la dissolution rapide du sucre lyophilisé (fig. 1), une forme tridimensionnelle caractéristique pour le sucre cristallisé (fig. 2), et une structure amorphe pour le verre (fig. 3).

A priori, le saccharose lyophilisé est "amorphe", mais sa rapide dissolution en solution saturée, pourrait être dûe à son état d'organisation. En effet, DUNNING et SHIPMAN[33] démontrent que les cristaux de saccharose se dissolvent d'autant plus vite que leur dimension est petite. C'est pour cela que nous avons pensé que les particules de saccharose lyophilisé pourraient servir de germes pour l'ensemencement des solutions sursaturées en saccharose. Nous avons observé le saccharose lyophilisé dans une solution aqueuse de sursaturation = 1,2. (C = 70 %) à 20°C, et dans une solution alcoolique sursaturée (C = 5 g de saccharose % ml d'alcool) ; une solution alcoolique de saccharose est saturée à 20°C pour une concentration de 0,9 g de sucre % ml d'alcool éthylique.

La figure 4 montre la cristallisation autour des amas de sucre lyophilisé. Les figures 5 et 6 permettent de comparer du saccharose lyophilisé et du verre obtenu par fusion du cristal dans une solution alcoolique sursaturée. Le verre de saccharose n'a pas de forme organisée alors que le produit lyophilisé cristallise sous une forme allongée caractéristique.

Les observations microscopiques de la planche n° 1 nous permettent de conclure que la structure du saccharose cryodesséché est différente de celle du verre.

Sachant que les germes cristallins se dissolvent d'autant plus vite que leur dimension est petite, surtout si celle-ci est inférieure à la taille critique, nous pouvons penser que le saccharose lyophilisé est microcristallin.

Les grandissements possibles au microscope optique, étant relativement faibles pour permettre une observation de la structure tridimensionnelle du saccharose cryodesséché, nous avons observé ce produit au microscope électronique à balayage.

2-2- Microscope électronique à balayage

Du saccharose et du lactose cryodesséchés sont observés au microscope électronique à balayage (Stéréoscan HITACHI - Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Dijon). L'échantillon de lactose a été préparé pour la lyophilisation par une congélation rapide et un traitement thermique (éch. n° 6 tableau n° 1). Les échantillons de saccharose sont le n° 5 du tableau n° 1 traité comme l'échantillon de lactose, et le n° 2 congelé lentement et contenant un additif déviscosant : le Myvérol.

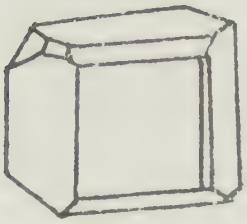
Les échantillons sont d'abord métallisés sous vide avec de l'or. L'observation doit être rapide pour éviter un changement de structure consécutif à l'élévation de température au cours du balayage.

On voit nettement la structure cristalline du lactose (fig. 7) ; par contre, sur le saccharose lyophilisé, on ne voit que l'aspect lamellaire craquelé (fig. 8) qui résulte de la congélation rapide et du traitement thermique de l'échantillon. Les figures 9 et 10 montrent la présence d'amas mieux organisés, mais dont l'aspect tridimensionnel du cristal n'est pas net. Les figures 11 et 12 montrent que du saccharose lyophilisé en présence d'un additif déviscosant n'est pas cristallisé.

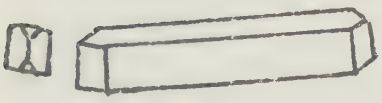
Toutes les figures de la planche n° 2 montrent l'irrégularité de la forme du saccharose lyophilisé, et ce moyen d'observation s'avère insuffisant pour déceler l'état cristallin du sucre cryodesséché.

Tableau n° 2

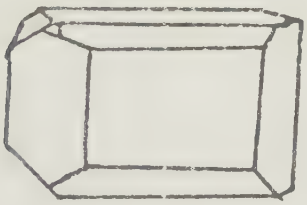
saccharose cristallisé à froid (Atlas VAVRINECZ)



saccharose cristallisé en solution pure (id.)

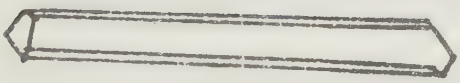


saccharose cristallisé au laboratoire dans alcool absolu (id.)



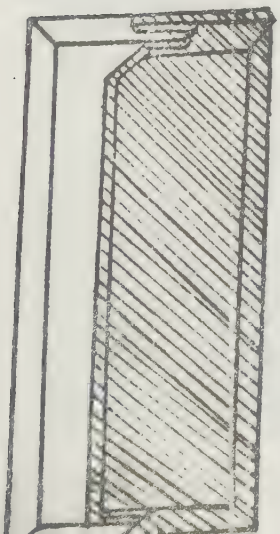
type général de cristal de saccharose obtenu en raffinerie (id.)

cristal de saccharose obtenu à 12,5°C (YOUNG & JONES) × 75



hémipentahydrate de saccharose (YOUNG & JONES) × 75

"



type général de mâcle obtenu en sucrerie de betteraves (Atlas de VAVRINECZ)

Fig.1 : Saccharose lyophilisé dans solution saturée à 20°C
× 820

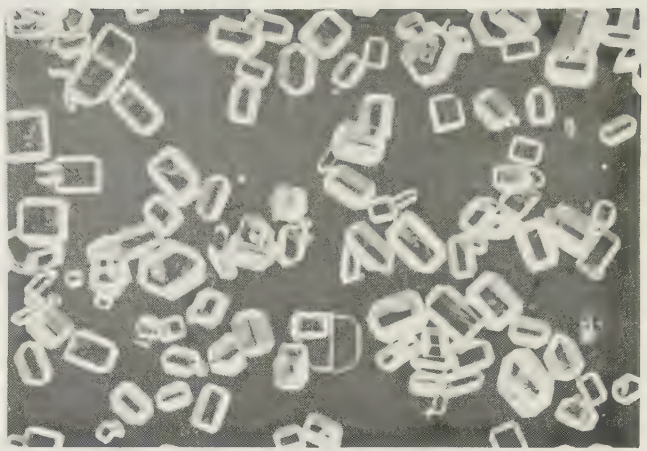


Fig.2 : Saccharose cristallisé dans solution saturée à 20°C
× 20

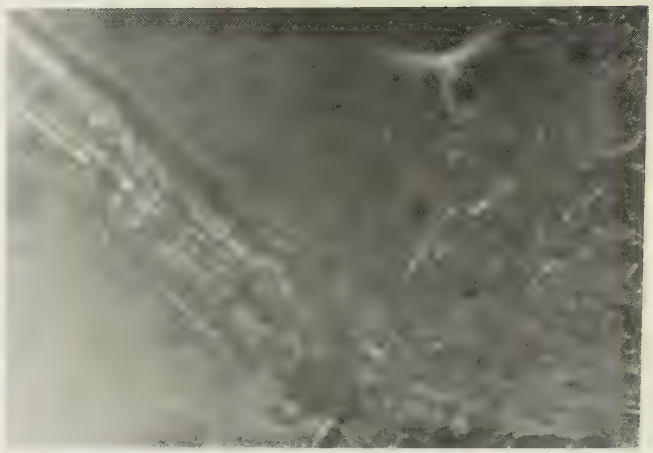


Fig.3 : Verre de saccharose dans solution saturée à 20°C
× 820

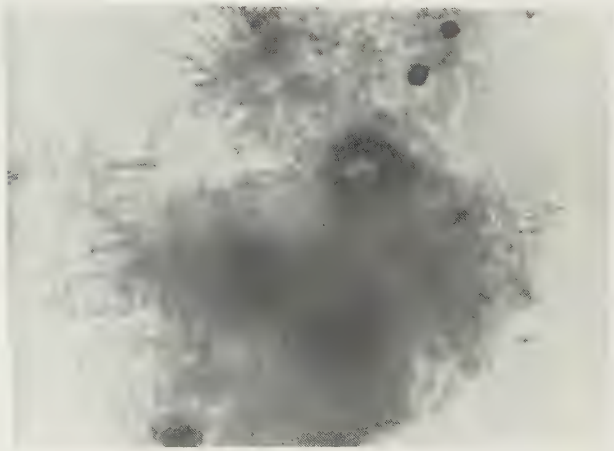


Fig.4 : Saccharose lyophilisé dans solution aqueuse sursaturée (C = 70%) à 20°C × 820

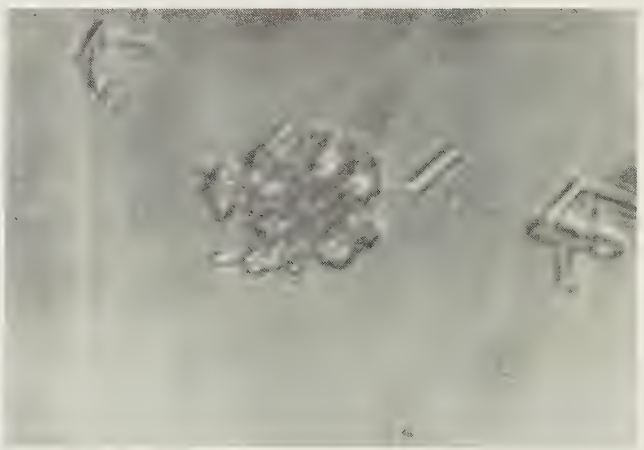


Fig.5 : Saccharose lyophilisé dans solution alcoolique à 5 g.sucre%ml × 820

Fig.6 : Verre de saccharose dans alcool éthylique × 820

Planche 2

Vues au Stéréoscan

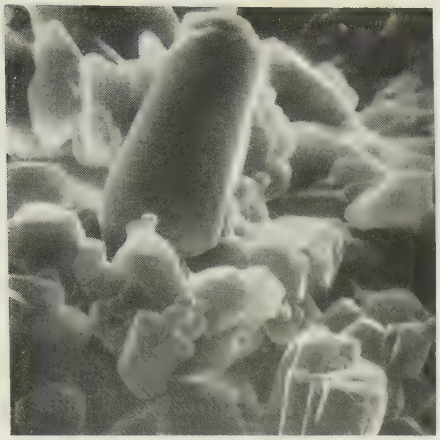


Fig.7 : Lactose lyophilisé
(écg. n° 6) × 1.300

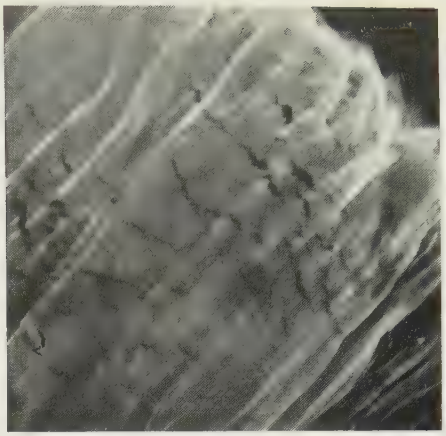


Fig.8 : Saccharose lyophilisé
(éch. n° 7) × 3.500

Fig.9 : Saccharose lyophilisé
(éch. n° 5) × 1.200

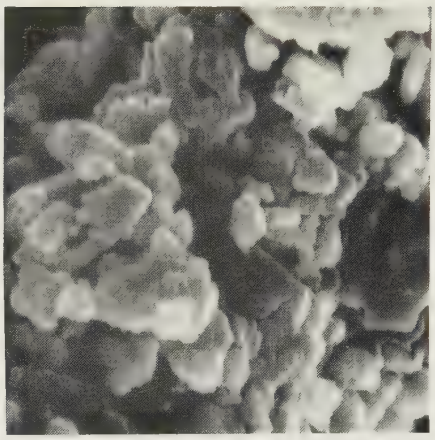


Fig.10 : Id. à fig. 9
× 7.000

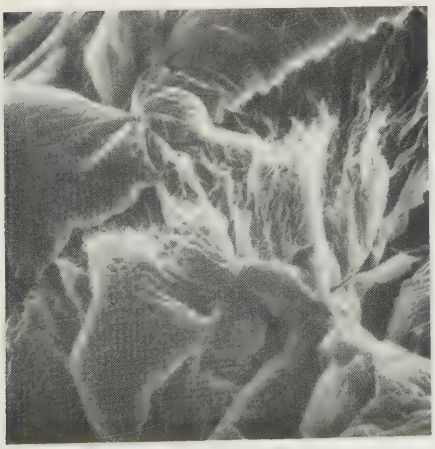


Fig.11 : Saccharose lyophilisé
(éch. n° 2) × 700

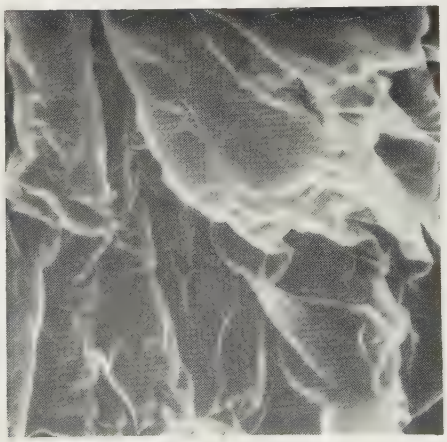


Fig.12 : Saccharose lyophilisé
(éch. n° 2) × 3.500

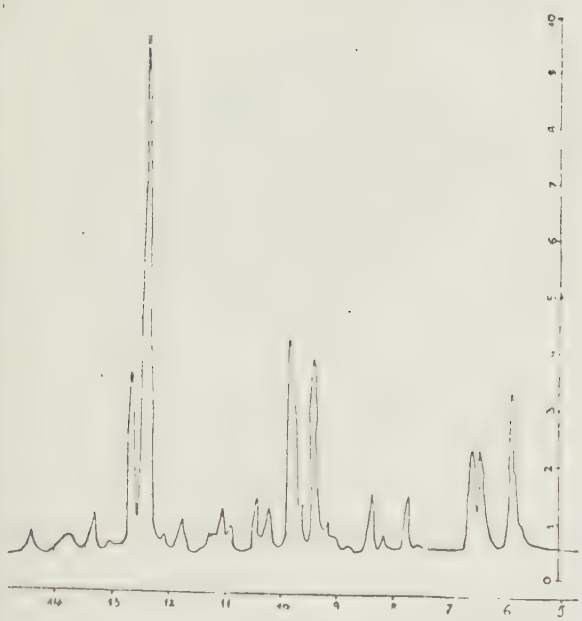
2-3- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été expérimentée sur tous les échantillons cryo-desséchés traités de différentes manières. Les conditions expérimentales de la lyophilisation sont portées sur le tableau n° 1 . L'appareil utilisé est le goniomètre Siemens du Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Dijon. Les manipulations ont été faites avec une anticathode de cuivre (λ= 1,5404 Å).

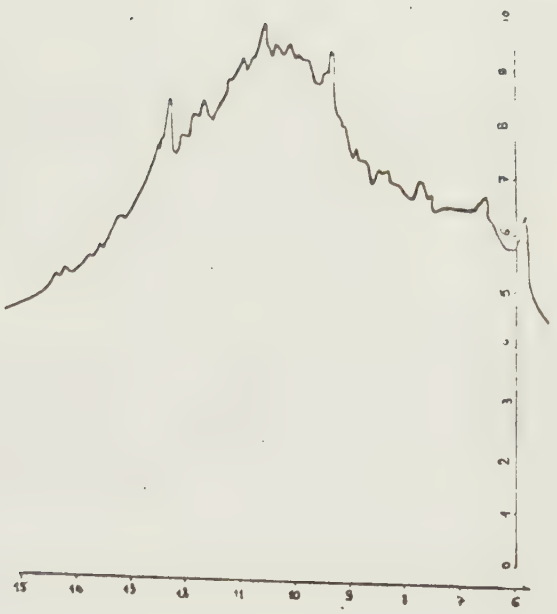
Parmi les diagrammes obtenus, nous avons porté les plus caractéristiques sur la figure 13. En effet les produits étaient, soit complètement cristallisés et avaient un diagramme de diffraction identique à celui de la figure 13a, soit partiellement cristallisés et avaient des diagrammes du type des figures 13b et 13d. Dans ces diagrammes, on voit (13b) quelques ébauches de pics aux angles de Bragg caractéristiques, ou, on n'en voit pas (fig. 13d). La figure 13c est obtenue avec du "verre" de saccharose. Elle est donnée pour mémoire, et montre que les états d'organisation du saccharose lyophilisé(fig. 13b-d) et du "verre" (13c) sont peu différents. Le diagramme du produit complètement cristallisé correspond à l'échantillon n° 4 recristallisé après sorption d'eau. Nous y distinguons les angles de BRAGG correspondant aux raies les plus intenses :

Angle	I/Io	d° Å	hkl
12,45°	100 %	3,59	211
9,5°	100 %	4,70	111
5,85°	70 %	7,45	001

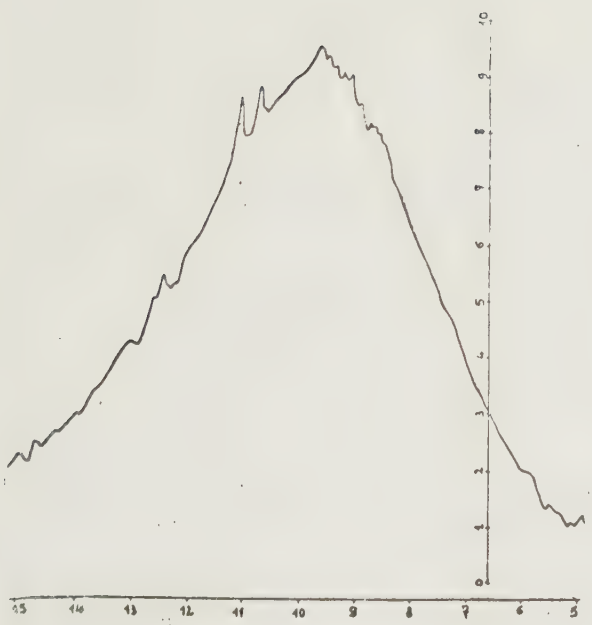
Si les raies ne sont pas intenses, mais existent quand même, au dessus d'un fond diffus, on peut comparer le spectre de diffraction à celui d'un produit complètement amorphe, mesurer la surface des pics et déterminer le degré de cristallinité[35]. Mais la forme des diagrammes du verre de saccharose et des échantillons lyophilisés n° 5 et n° 13 (fig. 13) ne permet pas une telle comparaison. L'aspect des raies enregistrées aux angles caractéristiques (5 à 15°) est diffus. Il n'aide pas à faire une analyse, même qualitative, du degré de cristallinité du saccharose lyophilisé par rapport au verre.



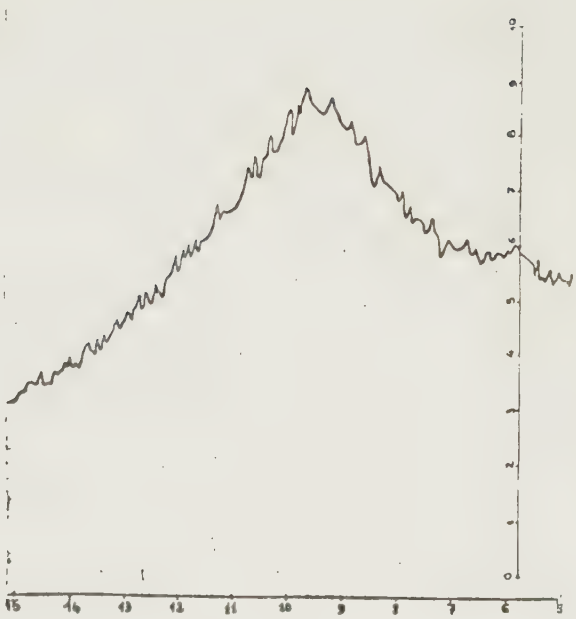
a : éch. n° 4 cristallisé par sorption d'eau
s = 1.10^6 f.c. = 1



b : éch. n° 13
s = 4.10^4 f.c. = 3



c : verre de saccharose
s = 4.10^4 f.c. = 4



d : éch. n° 5
s = 4.10^4 f.c. = 1

Fig. 13 : Diagrammes de diffraction des rayons X

Le profil des raies ne doit, cependant, pas nous amener à conclure que le sucre lyophilisé est "amorphe". En effet la granulométrie de l'échantillon joue un rôle important dans la diffraction. LEGRAND[34] note que l'apparence des diagrammes dépend du nombre de particules participant à la diffraction et que, lorsque leurs dimensions sont faibles, les raies de diffraction sont larges.

Notre échantillon cryodesséché étant formé de microcristaux peu nombreux, nous pensons que la diffraction X n'est pas suffisamment sensible pour en démontrer la cristallinité. Nous avons alors eu recours à la diffraction des électrons, correspondant à des longueurs d'ondes plus petites.

2-4- Diffraction électronique

2-4-1- Rappel du principe

La structure des solides en couche mince, et leur état de surface ont été étudiés par diffraction d'électrons à faible énergie[30]. Et l'étude de la catalyse a été, en particulier, l'une des applications de la diffraction électronique[31].

A tout électron de vitesse v est associée une longueur d'onde λ telle que :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

h = Cte de Planck
m = masse de l'électron
v = vitesse de l'électron

Si E est la différence de potentiel accélératrice des électrons, on a :

$$Ee = \frac{1}{2} mv^2$$

d'où

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{E}}$$

Si un faisceau d'électrons est diffracté par une famille de plans hkl d'un réseau cristallin, on observe des anneaux de diffraction de rayon R tels que :

$$R = \frac{\lambda L}{d_{hkl}}$$

L = distance de la plaque photographique au corps cristallin

d_{hkl} = équidistance des plans qui diffractent

On peut connaître la longueur d'onde des électrons à partir de la différence de potentiel qui leur fournit leur énergie. L est déterminé à partir d'une référence dont on connaît les distances interréticulaires : l'or (fig. 19).

2-4-2- Résultats

Pour nous assurer de la correspondance des diffractogrammes à du sucre, nous avons choisi un témoin : saccharose lyophilisé sur grille puis recristallisé par sorption d'eau (fig. 14). Le cliché est celui d'un cristal caractéristique de saccharose et les distances interréticulaires seront comparées d'une part à celles de la fiche ASTM du saccharose (annexe 1) et d'autre part aux autres diffractogrammes.

Deux appareillages ont été utilisés : le microscope HITACHI du Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Dijon (tableau 3, planche 3) et le microscope JEOL J EM5Y du Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Dijon (tableau 3, planche 4).

La préparation d'échantillons lyophilisés directement sur grille a été imposée par la difficulté d'obtenir une couche mince à partir de la poudre de saccharose cryodesséché. Elle s'est faite dans des flacons spéciaux (à pénicilline) dont le bouchage est possible juste à la fin de la lyophilisation. L'échantillon (solution à 10 % de saccharose) est placé sur la membrane de formvar préalablement déposée sur la grille porte-objet. La grille se trouve au fond du flacon. La congélation est faite en immergeant les flacons contenant les grilles porte-objets dans de l'azote liquide. A la fin de la cryodessiccation, le vide est

cassé avec de l'azote et les flacons sont immédiatement bouchés pour éviter la reprise en masse, en présence d'humidité, des microéchantillons de saccharose cryodesséché. Ainsi la recristallisation par sorption d'eau a été évitée, sauf pour l'échantillon témoin où elle a été recherchée.

Un échantillon de lactose lyophilisé a été analysé par diffraction électronique et son diagramme d'anneaux (fig. 23) a été trouvé sur toute l'étendue de l'échantillon dont la texture est d'ailleurs organisée (fig. 24). Le sucre cristallisé par "recuit" donne un diagramme d'anneaux (fig. 20).

Les figures 14, 15, 17 de la planche 3 montrent des diagrammes de points pour les différents échantillons de saccharose lyophilisé. Le verre obtenu par fusion du cristal ne donne pas de diffraction du tout. D'ailleurs sa texture est désordonnée et composée de particules de tailles différentes (fig. 22). La figure 16 montre l'aspect caractéristique provenant d'une congélation rapide sur grille ; la figure 18 révèle une texture lamellaire pour le saccharose lyophilisé (éch. n° 5).

La comparaison des résultats (tableau n° 3) montre que plusieurs valeurs de d_{hkl} n'apparaissent pas. Ainsi tous les plans équidistants de plus de 7,1 Å ne donnent pas de tache de diffraction lorsque la tache centrale a un diamètre de 4 mm. De plus, lorsque l'épaisseur du cristal augmente, la largeur des zones de diffraction diminue et les taches de diffraction disparaissent[29]. Or, il est difficile de réaliser une couche ultramince qui puisse être pénétrée dans toute son épaisseur par le faisceau d'électrons, et de réaliser un diagramme par transmission comportant toutes les raies.

Même si cela est réalisé, le pouvoir de résolution[36] reste généralement faible puisqu'aussi bien la tache centrale que les taches de diffraction sont larges. Ce pouvoir de résolution est défini comme étant égal à $\frac{\Delta R}{R}$, R étant le rayon de l'anneau de diffraction ; ΔR l'écart minimal décelable entre deux anneaux est égal à la largeur de la tache de diffraction qui est, dans notre cas, de 0,5 mm en moyenne. Ce qui nous donne un rapport $\frac{\Delta R}{R}$ de l'ordre de 10 à 100. MAGNAN[36] indique qu'un bon pouvoir de résolution est obtenu pour $\frac{\Delta R}{R} \geqslant 1.000$.

Tableau n° 3

Témoin		Fiche A.S.T.M.			Fig. 15	Fig. 17	Fig. 20	Fig. 21	Fig. 23
d_{hkl} Å	Intensité	d_{hkl} Å	I/I 1 %	hkl	d_{hkl} Å	d_{hkl} Å	d_{hkl} Å	d_{hkl} Å	d_{hkl} Å
6,29	t.f.	6,69	60	110	-	-	-	-	-
4,33	t.f.	4,36	30	020	-	-	-	-	-
3,85	f.	3,78	20	021	3,85	3,85	-	3,73	3,73
2,47	f.	2,479	11	-	-	-	-	-	-
2,17	f.	2,178	9	-	-	2,17	2,03	2,22	2,22
1,92	F	1,898	5	-	1,92	1,92	1,86	-	2,03
1,57	f.	-	-	-	-	-	-	-	-
1,44	f.	-	-	-	-	1,44	-	1,49	1,49
1,23	f.	-	-	-	1,23	1,23	1,28	1,28	1,35
1,08	F	-	-	-	-	1,08	1,06	1,06	1,12
0,96	M	-	-	-	0,96	0,96	-	-	1,06
0,77	f.	-	-	-	0,77	0,86	0,82	-	-

Planche 3 Diffraction Electronique
(microscope HITACHI)

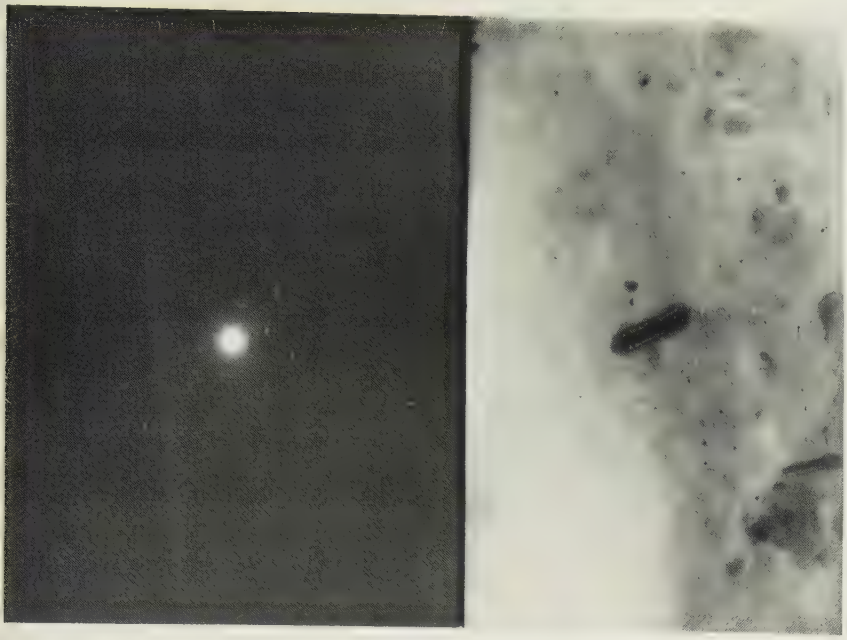


Fig.14 : A gauche : Diffractogramme témoin. E = 75 kv
A droite : Cristal de saccharose obtenu après lyophilisation et sorption d'eau sur grille. × 40.000

Fig.15 : Diffraction sur cliché fig. 16 E = 75 kv

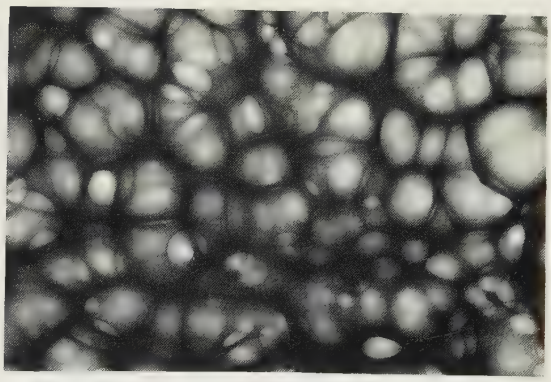


Fig.16 : Saccharose lyophilisé sur grille (les microcristaux se trouvent dans les interstices sombres) × 17.000

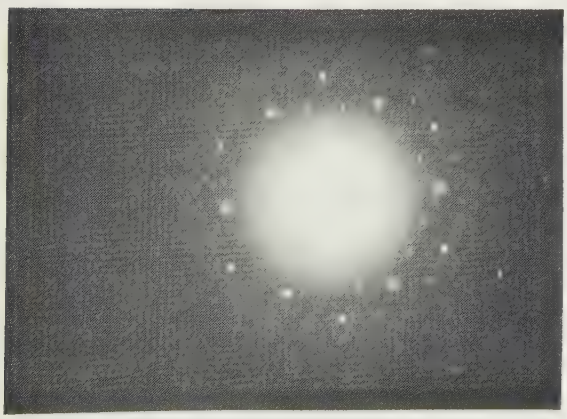


Fig.17 : Diffraction sur cliché fig. 18 (éch.n° 5) E = 75 kv

Fig.18 : Saccharose lyophilisé (éch.n°5) × 10.000

Planche 4

Diffraction Electronique

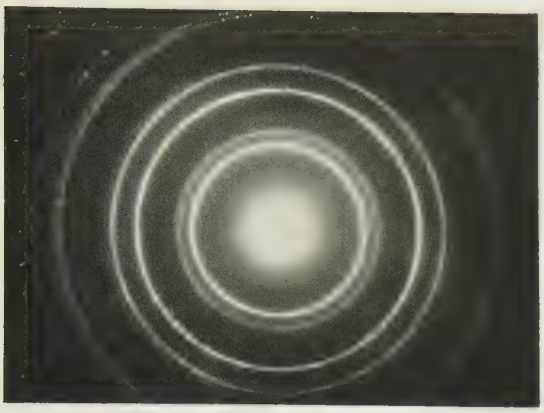


Fig.19 : Référence Or. E = 80 kV

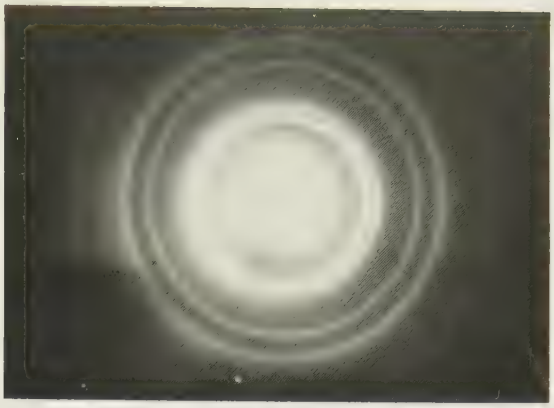


Fig. 20 : Diffraction sur saccharose lyophilisé + traitement thermique à 120°C E = 80 kv

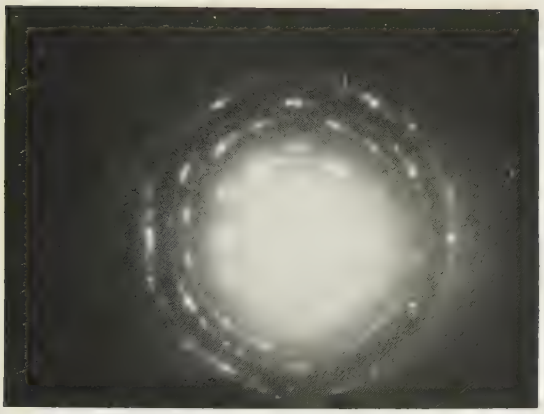


Fig. 21 : Diffraction sur saccharose lyophilisé partiellement cristallisé (éch.n° 8) E = 80 kv

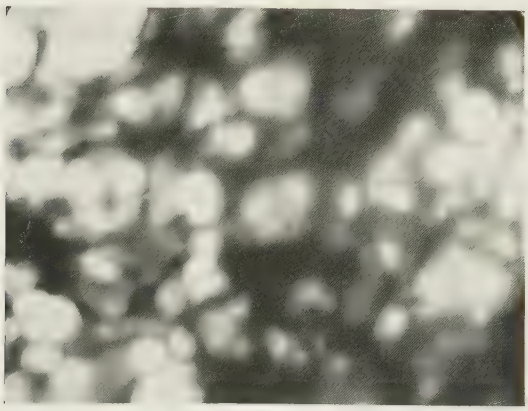


Fig. 22 : Verre de saccharose obtenu par fusion. Pas de diffraction × 10.000

Fig.23 : Diffraction sur lactose lyophilisé E = 80 kv

Fig.24 : Lactose lyophilisé (éch.n° 6) × 10.000

2-4-3- Conclusions

Généralement le diagramme de points est caractéristique d'un monocristal de grandes dimensions, alors que le diagramme d'anneaux est celui d'un corps polycristallin dont les cristaux sont fins.

Pour la diffraction des électrons, comme pour la diffraction X, la quantification de la cristallinité est difficile à définir. Pour nos échantillons nous pensons raisonnable de conclure à une plus grande cristallinité dans le cas du diagramme d'anneaux car l'échantillon diffracte sur toute son étendue, alors que le diagramme de points est localisé en de rares zones de l'échantillon.

Le saccharose lyophilisé serait, donc, composé d'une masse amorphe contenant quelques microcristaux donnant le diagramme de points.

Enfin nous devons noter l'évolution de l'échantillon sous le microscope : son échauffement par le faisceau d'électrons peut amener une transformation du diagramme de diffraction. De même la présence de vapeur d'eau pendant la manipulation peut, aussi, conduire à l'évolution de l'échantillon. C'est ce qui nous amène à nous demander si la diffraction obtenue, en présence de saccharose lyophilisé, est bien dûe aux microcristaux qui le composent. Nous pensons que l'échantillon cryodesséché est bien à l'origine de la diffraction, mais que son état microcristallin le rend instable.

L'instabilité du produit lyophilisé est grande et elle est liée à son état microcristallin. Elle est à rapprocher de l'instabilité de l'or microcristallin décrite par COCHRANE[37]. Celui-ci observa en effet, qu'une couche d'or microcristallin polie donne d'abord un spectre de diffraction diffus qui se transforme en spectre de cristal par un phénomène d' "ageing".

2-5- Sorption de vapeur d'eau

2-5-1- Courbes de sorption

La réactivité du saccharose cryodesséché en présence de vapeur d'eau est très grande. Ce sucre voit sa masse augmenter, en présence d'humidité, puis diminuer jusqu'à ce que le produit revienne à l'état anhydre (fig. 25).

Après sorption et désorption d'eau, on obtient un produit compact de densité comparable à la densité de cristal (d = 1,59), et qui donne aux rayons X, un spectre de diffraction de poudre cristalline (fig. 13a).

MAKOWER et DYE[3] ont fait les mêmes constatations à partir de saccharose amorphe séché par atomisation et de glucose vitreux obtenu par fusion. La sorption d'eau à différentes humidités relatives et différentes températures a été expérimentée sur le verre de saccharose.

Si le produit "amorphe" cryodesséché cristallise après sorption d'eau, le verre de saccharose n'adsorbe pas d'eau du tout. Ce qui différencie les deux échantillons, c'est leur état de surface et la propriété en découlant : la réactivité en présence de vapeur d'eau.

2-5-2- Nature de la cristallisation après sorption d'eau

L'observation de 2 échantillons de sucre lyophilisé et de verre de sucre soumis à un séjour aux mêmes humidités relatives a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

Les produits sont restés pendant 60 heures environ dans des enceintes ayant des humidités relatives de 20 %, 30 % et 40 %.

Les figures 26, 27, 28 et 29 de la planche 5 montrent un échantillon de saccharose lyophilisé soumis à la sorption d'eau à la température ambiante. Pour une humidité relative de 30 %, nous observons la déliquescence du produit qui s'engage dans une phase de dissolution. Cette phase est suivie de cristallisation : les microcristaux de ce produit se trouvant dans une solution largement sursaturée, cristallisent et s'agglomèrent pour donner le produit sec, lamellaire mais cassant (fig. 28 - 29) après sorption et désorption d'eau. Cette dernière phase (la cristallisation) est observée sur un échantillon soumis à une humidité relative de 40 %; le temps nécessaire à la déliquescence en présence de 30 % d'humidité relative, suffit à obtenir la recristallisation à 40 %.

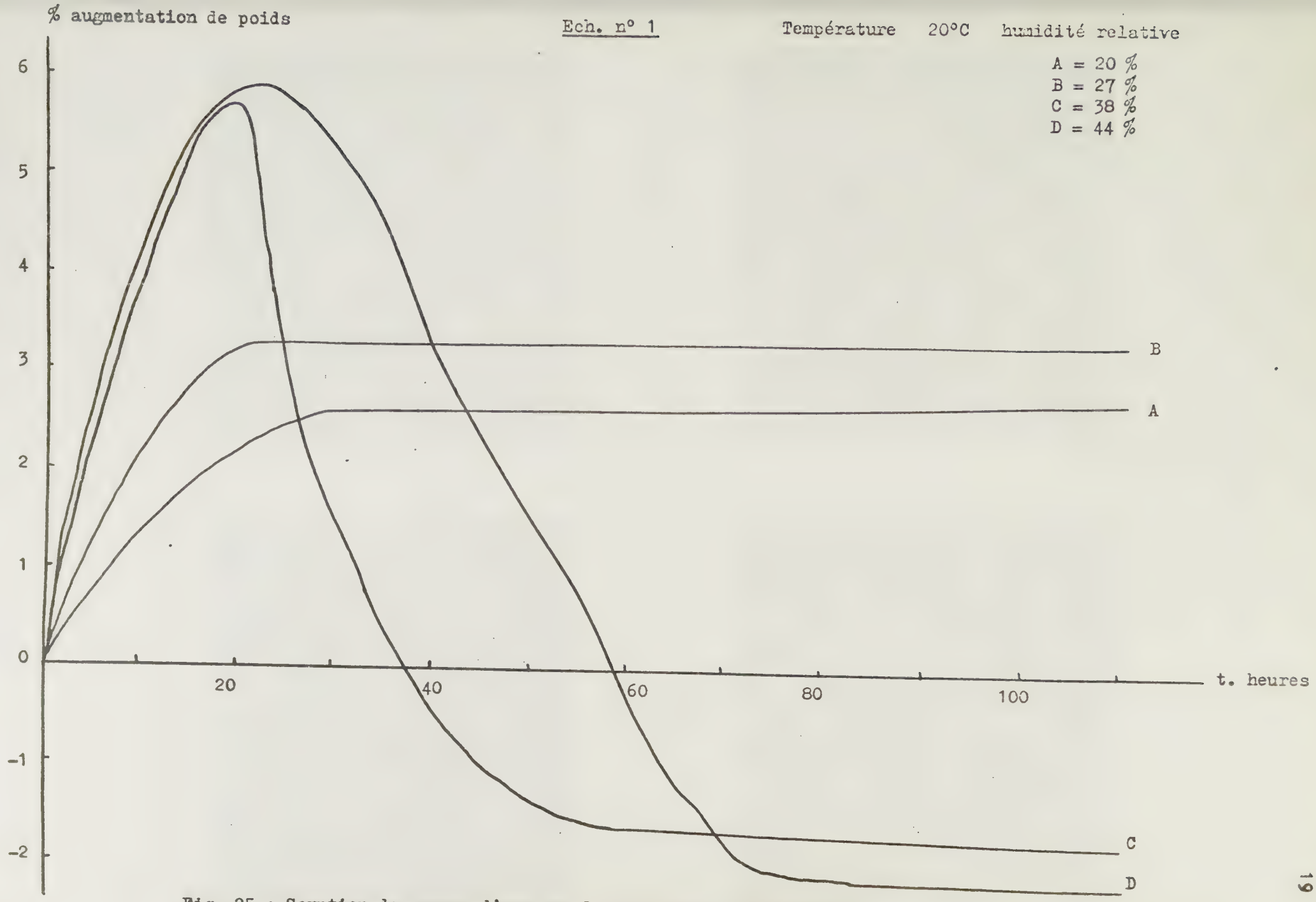


Fig. 25 : Sorption de vapeur d'eau par le saccharose cryodesséché

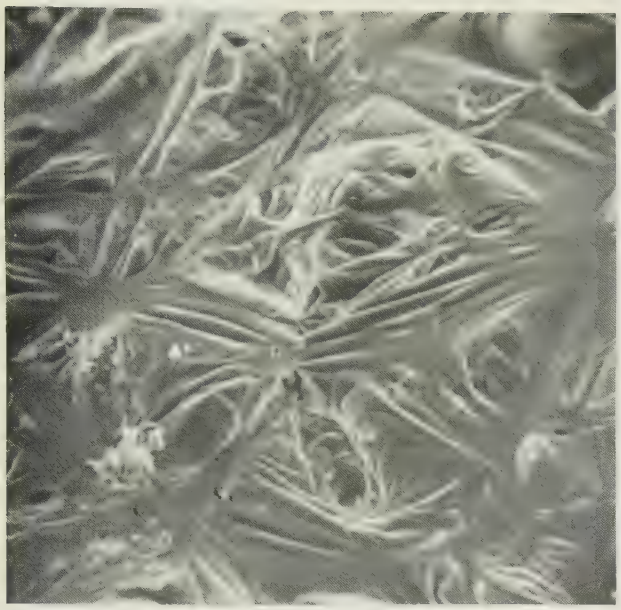


Fig.26 : Saccharose lyophilisé après sorption d'eau (h.r.=30%) début de déliquescence × 240

Fig.27 : Id. à fig.26 (vue en surface) × 600

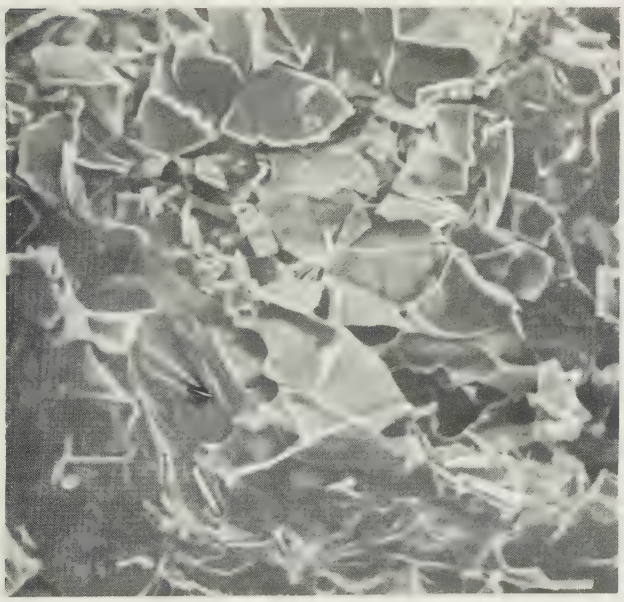


Fig.28 : Saccharose lyophilisé après sorption d'eau (h.r.=40%) produit ayant désorbé et cristallisé × 225

Fig.29 : Id. à fig. 28 × 2.200

Fig.30 : Verre obtenu par fusion du cristal × 340

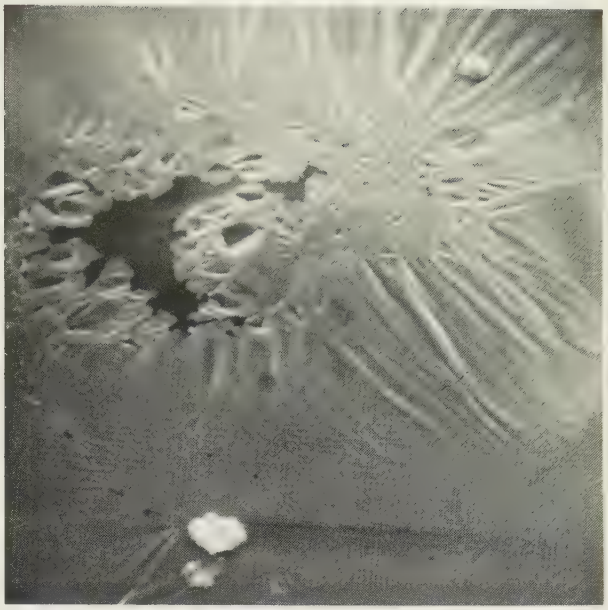


Fig.31 : Id. à fig.30 × 5.400

Fig.32 : Saccharose lyophilisé apres sorption d'eau (h.r.=20%) (vue en surface) × 560

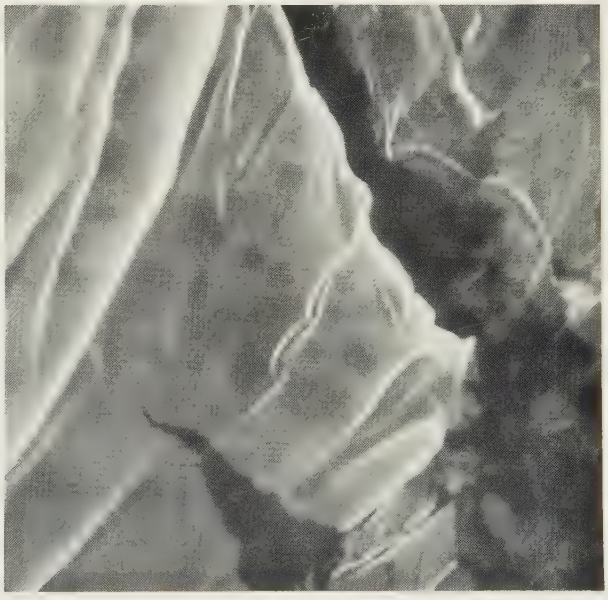


Fig.33 : Id. à fig.32 (vue de côté) × 6.300

En présence de 20 % d'humidité relative le produit commence à peine à changer de texture et l'on voit toujours son aspect microporeux de produit cryodesséché (fig. 32 - 33). Par contre, le verre ne fixe pas d'eau et son aspect de solide compact ne varie pas (fig. 30 - 31).

La mesure de la densité apparente et de la porosité (annexe 2) de ces produits explique leur comportement avec la vapeur d'eau (tableau 4).

Tableau 4

	sucre lyophilisé	sucre cristallisé après sorption	verre de saccharose
rayon poreux	30 - 40 µ	6,5 - 10 µ	0
volume poreux % vol. total	72 %	20 %	0
densité apparente	0,34	1,35	1,45

La cristallisation après sorption d'eau est une cristallisation en solution, mais sa rapidité est dûe à un début d'organisation du produit lyophilisé. Les paramètres de texture (tableau 4) et la nature de cette cristallisation sont deux preuves nouvelles de la différence qui existe entre verre et sucre cryodesséché.

2-6- Conclusion

La comparaison du saccharose cryodesséché au saccharose fondu et refroidi a été faite dans l'optique de distinguer l'état "amorphe" du premier de l'état complètement vitreux du second. Leur comportement respectif dans des solutions saturée et sursaturée de saccharose ne permettait pas une conclusion nette quand à leur structure. La diffraction des rayons X n'apporte pas, non plus, de réponse définitive. Leur aspect général, vu au microscope électronique à balayage, n'est pas un critère valable de comparaison.

Seule la diffraction électronique permet de les distinguer nettement. Alors que le saccharose cryodesséché présente des diagrammes de cristallisation partielle, le verre de saccharose ne diffracte pas du tout les électrons.

Enfin la réactivité des deux échantillons en présence de vapeur d'eau est différente. Le produit lyophilisé adsorbe de l'eau qu'il perd rapidement pour cristalliser. Le produit fondu n'adsorbe pas du tout d'eau.

L'état physique du saccharose lyophilisé n'est donc pas, celui, "amorphe", que laisse supposer son instabilité lors de la conservation à température et humidité relatives ambiantes ; mais, contrairement au sucre fondu et refroidi, qui est vitreux, le produit cryodesséché est microcristallin.

FACTEURS INFLUENCANT LA CRISTALLISATION DU SACCHAROSE

3- FACTEURS INFLUENCANT LA CRISTALLISATION DU SACCHAROSE LYOPHILISE

Le saccharose cryodesséché est obtenu par congélation d'une solution sucrée puis sublimation sous vide de la glace. Le choix des conditions favorisant la cristallisation du sucre, pendant ces deux phases, devrait nous permettre d'obtenir un produit plus stable.

De même, l'étude du comportement du produit sec en présence de vapeur d'eau et sous l'influence d'un traitement thermique de "recuit" nous permet de choisir un traitement permettant de le faire cristalliser.

Les techniques d'observation du produit ont été, en plus de la diffraction des rayons X et de la diffraction électronique sur poudre cryodesséchée, l'analyse thermique différentielle et l'examen direct de la congélation et de la lyophilisation sous un cryomicroscope.

3-1- A l'état congelé

3-1-1- La température

3-1-1-1- Etude par ATD de l'état physique des solutions congelées

L'analyse thermique directe du système binaire eau-saccharose, à basse température ne nous[19] a pas permis d'avoir la certitude de l'existence d'un eutectique.

Le prolongation des courbes de solubilité du saccharose et de l'eau donne une intersection dont les coordonnées correspondent à l'eutectique cité dans la littérature[18] (concentration = 63,6 % ; T = -13,9°C). Cependant, nous n'avons pas pu observer directement la congélation de cet eutectique.

L'analyse thermique différentielle des solutions sucrées donne des courbes comme celle de la figure 34. Parmi les accidents thermiques observés sur ce thermogramme, deux sont décrits dans la littérature[25-27] : la recristallisation R et la fusion F . Le pic exothermique R est dû à la recristallisation de l'eau

solidifiée à l'état amorphe au cours du refroidissement, et le pic endothermique F à la fusion étalée de la glace qui commence à une température nettement inférieure à la température d'eutexie.

On remarque, en outre, deux accidents T_1 et T_2 qui paraissent représenter les transformations vitreuses révélées par des variations de la chaleur spécifique. Dans les travaux portant sur des solutions sucrées[25-41], il a été toujours question d'une seule transformation vitreuse (T_g).

Une publication récente[40] sur le système glycérol-eau indique cependant l'existence de deux transformations vitreuses T_{g1} et T_{g2} correspondant à deux phases amorphes. Les solutions diluées de glycérol pourraient comporter, à basse température, une phase solide métastable formée d'une première phase amorphe se transformant à -100°C et d'une deuxième phase amorphe se transformant entre -83 à -65°C. Cette deuxième transformation n'apparait pas lors d'une ATD à vitesse de chauffage élevée[40]. Certains auteurs[41] ont mentionné des phénomènes appelés "post-dévitrification" ou "pré-fusion" qui pourraient correspondre à cette deuxième transformation.

Pour nous les transformations T_1 et T_2 de la figure 34 s'interprètent ainsi : Deux phases vitreuses sont susceptibles d'exister dans les veines interstitielles. Elles ont des concentrations différentes. Cette différence de concentration vient d'une possible existence d'essaims[20] de molécules de saccharose, ou de centres de prénucléation[43] où la concentration est plus élevée que dans le reste de la solution interstitielle. Les deux accidents thermiques de la courbes d'A.T.D. T_1 et T_2 s'expliquent par :

T_1 = transformation vitreuse interstitielle très lente, très progressive qui peut ne pas être aperçue si le chauffage est rapide. Elle correspond à la diminution de la viscosité et à la variation de chaleur spécifique de la fraction interstitielle riche en eau.

T_2 = phénomène plus accusé que le précédent parce que la température est plus élevée, la viscosité est plus basse et la mobilité du milieu interstitiel plus grande ; cette transformation complète la première et englobe toute la solution interstitielle.

Cette interprétation est basée sur l'observation au cryomicroscope du phénomène T_2 vers -50°C. Ce phénomène étant relativement rapide il n'a pas été possible de le photographier.

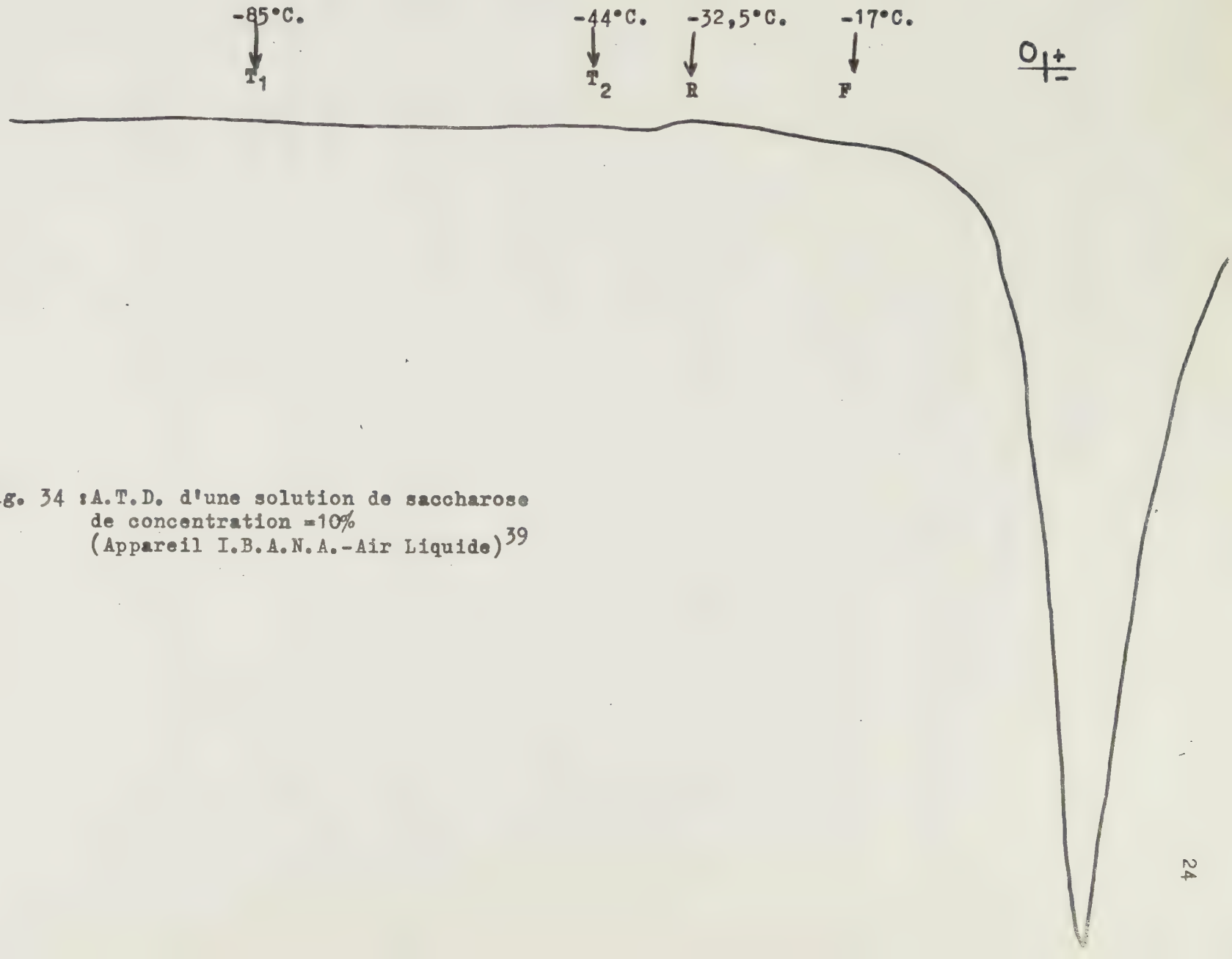


Fig. 34 : A.T.D. d'une solution de saccharose de concentration = 10%
(Appareil I.B.A.N.A.-Air Liquide)[39]

3-1-1-2- Traitement thermique : principe

Le traitement thermique préconisé par REY[27] comporte :

- une trempe de la solution congelée qui provoque les fluctuations nécessaires au rapprochement des molécules de sucre les unes des autres, phénomène comparable à la prénucléation homogène[43].

- un séjour à une température comprise entre la température de recristallisation R et la température de fusion F.

Les traitements expérimentés (tableau n° 1) ont consisté en une trempe à des températures variant de -76°C (éch. n° 8) à -45°C (éch. n° 19). La vitesse de congélation à ces températures a varié de 9°C/mn (éch. n° 6) à 0,5°C/mn (éch. n° 20). Enfin le séjour à la température de traitement a varié de 1 heure (éch. n° 20) à 72 heures (éch. n° 1). Seule la température de traitement était relativement constante dans une zone de -35 à -45°C, correspondant à un maximum de la vitesse de nucléation de la glace.

Il est bien connu, en effet, que le taux de nucléation est maximum à une température se situant entre la température de fusion et la température de vitrification[42].

Le fait d'amener ainsi toute l'eau congelable à cristalliser, nous donne une solution interstitielle sursaturée en saccharose, ce qui est favorable à la cristallisation de ce sucre.

C'est pour cela que le traitement thermique était susceptible d'améliorer la cristallisation du saccharose pendant la congélation.

3-1-1-3- Traitement thermique : observations

- <u>cryomicroscope</u>

Un échantillon de solution de saccharose (C = 10 %) est placé sur la platine à chariot d'un microscope WILD équipé d'une chambre microphotographique. Entre la platine et l'objectif, un joint assure l'étanchéité d'une chambre où l'on pourra faire le vide.

La congélation de l'échantillon est faite par refroidissement du disque métallique portant la lame porte-objet à l'aide d'azote liquide. Des thermocouples partant de ce disque permettent la régulation et le contrôle de la température.

De même, la pression en cours de cryodessiccation est contrôlée et régulée par l'intermédiaire d'une vanne de fuite.

L'effet du traitement thermique a pu être observé (fig. 35 et 36 planche 7) ; on voit une augmentation de la taille des cristaux de glace et une structure plus homogène de la matrice du produit congelé, ce qui conduit à une avance régulière du front de sublimation.

Les craquelures apparues dans le réseau interstitiel (fig. 38 planche 7) lorsque la pression de vapeur d'eau est très basse, favorisent la sublimation[26]. Si, par contre, la texture du produit congelé n'est pas homogène, l'avance du front de sublimation n'est pas régulière (fig. 37).

Lorsque le traitement thermique permet d'obtenir des cristaux de glace de taille assez grande et de forme allongée (fig. 39- 40 planche 8),le séchage a lieu par sublimation directe[26]. La vitesse d' avance du front de sublimation est élevée,et l'on peut conduire la cryodessiccation à des températures relativement hautes (- 35 à -40°C.) sans risque de fusion.

Mais lorsque l'avance du front aboutit à une porosité bouchée (fig. 41), on a une fusion localisée et le produit s'écoule le long des veines interstitielles entraînant la fusion de la glace (fig. 42).Le produit peut continuer à sécher par évaporation,mais sa texture n'est plus,celle poreuse,correspondant à l'échantillon congelé d'origine.

- <u>rayons X</u>

Parallèlement à l'étude du traitement thermique sous cryomicroscope, nous avons analysé par la diffraction X, des échantillons de saccharose lyophilisé ayant subi un traitement thermique. Les diagrammes b et d de la figure 13 correspondent aux échantillons n° 13 et n° 5 ayant respectivement subi les traitements suivants :

- n° 13 (trempe à -50°C à une vitesse de 0,5°C/mn puis séjour de 2 h 30 à -50°C).
- n° 5 (trempe à -70°C à une vitesse de 7°C/mn puis séjour de 16h à -40°C).

Ces diagrammes ne diffèrent pas beaucoup entre eux, et sont comparables à la figure 13C obtenue avec un échantillon vitreux. Le diagramme 13b comporte, cependant, des accidents qui pourraient être des ébauches de pics (entre 12 et 13°, entre 9 et 10° et à 6°) et qui laissent supposer dans cet échantillon un état microcristallin. Le degré d'organisation de cet échantillon parait très peu différent des échantillons non traités dont les diagrammes ressemblent à 13c et 13d.

Le traitement thermique améliore, certes, l'état d'organisation de la glace, mais pour le saccharose, il semble que le niveau d'énergie de la solution congelée soit inférieur à la barrière de nucléation[33]. Même si on arrive à augmenter la sursaturation en sucre dans les veines interstitielles, la cristallisation ne peut avoir lieu en raison de l'absence de germes cristallins. C'est pour celà que nous avons expérimenté l'ensemencement des solutions congelées avec des germes de saccharose.

3-1-2- Ensemencement

La cristallisation du saccharose en solution se divise en deux phases :

- la phase de nucléation et la phase de croissance cristalline.

La deuxième phase ne peut avoir lieu sans la première. Mais la nucléation des solutions sucrées congelées est difficile à obtenir. Nous la remplacerons par l'ensemencement.

Mais, s'il est possible d'ensemencer un sirop de sucrerie de betterave ou de canne, et de mélanger la semence, il est plus difficile d'opérer de la même façon sur une solution congelée.

Nous avons ensemencé au début de leur congelation les solutions de saccharose dans les conditions suivantes :

- éch. n° 4 ensemencé à -2°C avec des germes cristallins (cristaux de saccharose tamisés de 0,25 mm de taille moyenne)
- éch. n° 11 ensemencé à -2°C avec une solution saturée de sucre à 20°C (concentration = 64,2%).

Nous avons analysé les produits lyophilisés et avons constaté l'absence de cristallisation aux rayons X de ces échantillons. Dans ces deux cas, la congélation a été lente (0,1 et 0,15°C/mn). La semence a eu le temps de se dissoudre ou de se disperser dans l'échantillon.

Nous avions, auparavant[19], expérimenté l'ensemencement avec des germes cristallins dans une solution congelée rapidement. La diffraction des rayons X sur le bord de l'échantillon (lieu de l'ensemencement) et le milieu de l'échantillon avait révélé l'existence des cristaux au bord de l'échantillon et leur absence du centre. Les germes ensemencés restent localisés à l'endroit où ils ont été ajoutés si la congélation est rapide.

Nous avons expérimenté, aussi, l'ensemencement avec une solution à 10 % de lactose (éch. n° 7). Ce sucre cristallise au cours de la cryodessiccation comme le montrent la diffraction électronique (fig. 23 planche 4), l'observation au Stéréoscan (fig. 7 planche 2) et la diffraction des rayons X.

On peut penser qu'il pourra servir d'interface de cristallisation pour le saccharose, mais les diffractogrammes des échantillons 4 et 11 sont semblables à la figure 13d et ils montrent que cet ensemencement est sans utilité pour la cristallisation du saccharose. D'ailleurs, les additifs du type du lactose (autres sucres : maltose et surtout raffinose) ont un effet retardateur de la cristallisation du saccharose[46].

3-1-3- La concentration

Toutes les formules donnant la vitesse de cristallisation du sucre[44-45] font apparaître le facteur concentration ou sursaturation comme étant le facteur moteur de cette cristallisation. Nous retiendrons la formule de SILLINE pour sa simplicité :

$$S = \frac{KT\,(C - c)}{\eta\, r}$$

S = vitesse globale de cristallisation

K = constante

T = température absolue

C = concentration de la solution à T°C

c = concentration à saturation à la même température T°C

η = viscosité de la solution

r = rayon de la couche limite

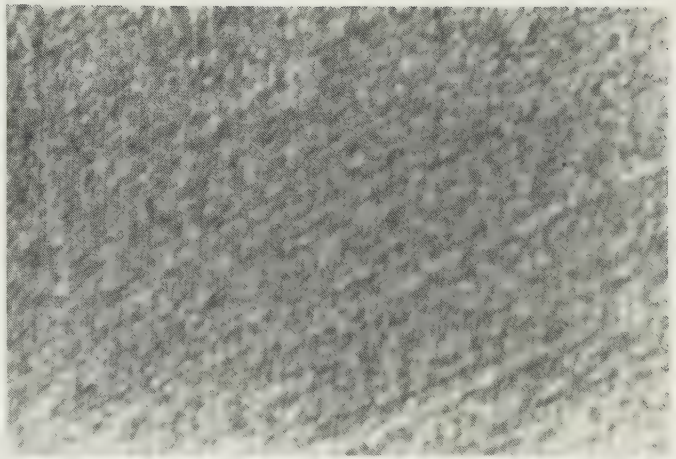


Fig.35 : Solution saccharose congelée rapidement C = 10% T = -45°C × 760

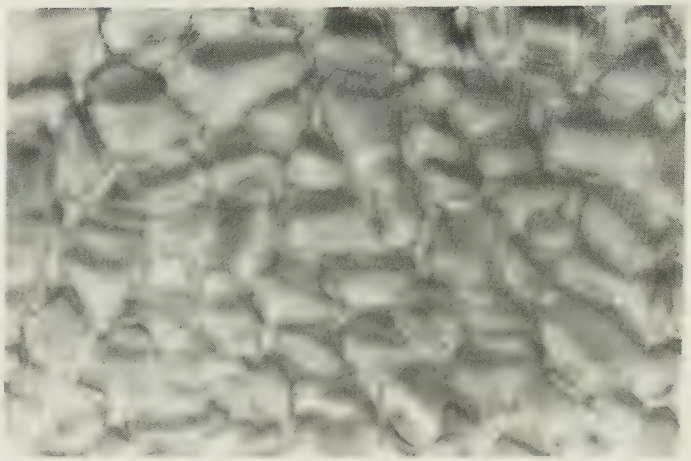


Fig.36 : Id. à fig.35 + traitement thermique × 760

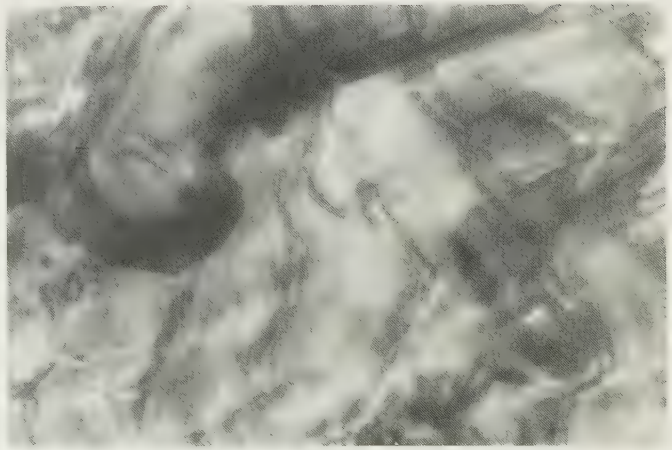


Fig.37: Avance du front de sublimation C = 10% T = -42°C (congélation lente) × 760

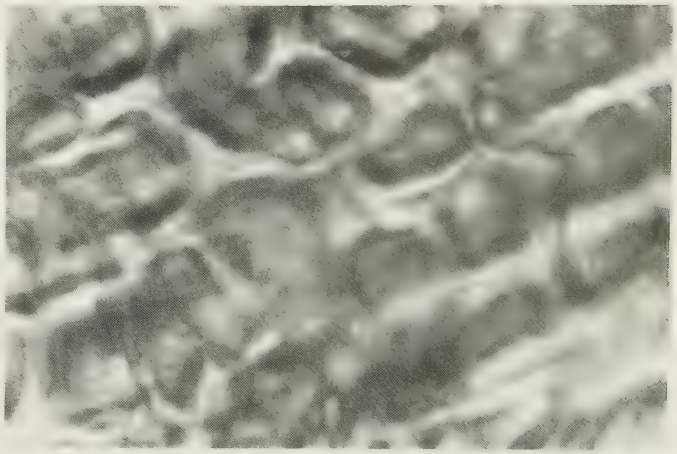


Fig.38: Sucre lyophilisé (craquelure des interstices)

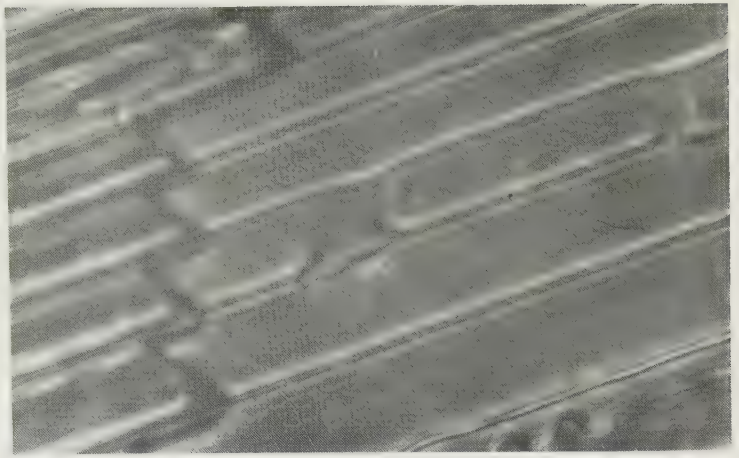


Fig.39 : Avance régulière du front de sublimation (congélation rapide + traitement thermique) C = 10% T = -45°C P = 10^{-3}torr. × 820

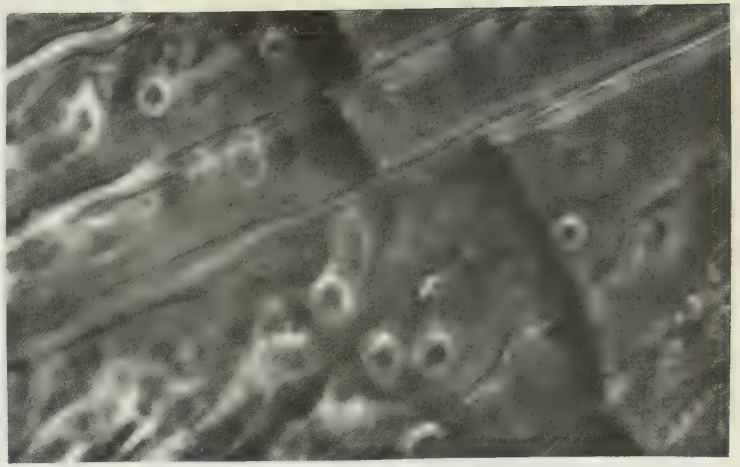


Fig.40 : Front de sublimation C = 10% T = -48°C P = 10^{-3}torr. × 820

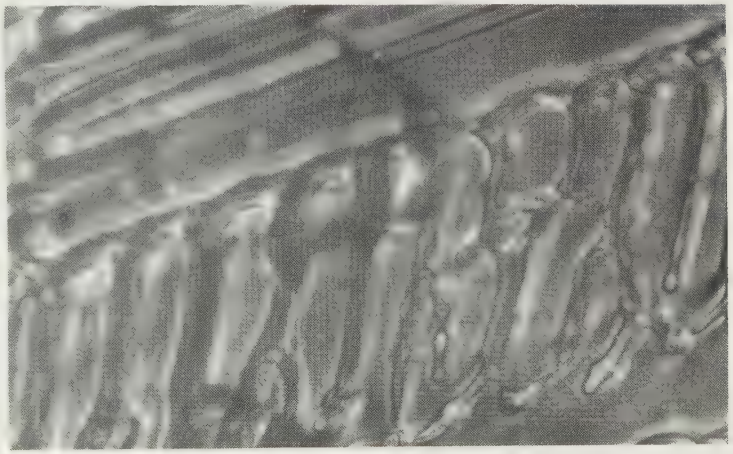


Fig.41 : Avance irrégulière du front de sublimation C = 10% T = -44°C P = 10^{-3}torr. × 820

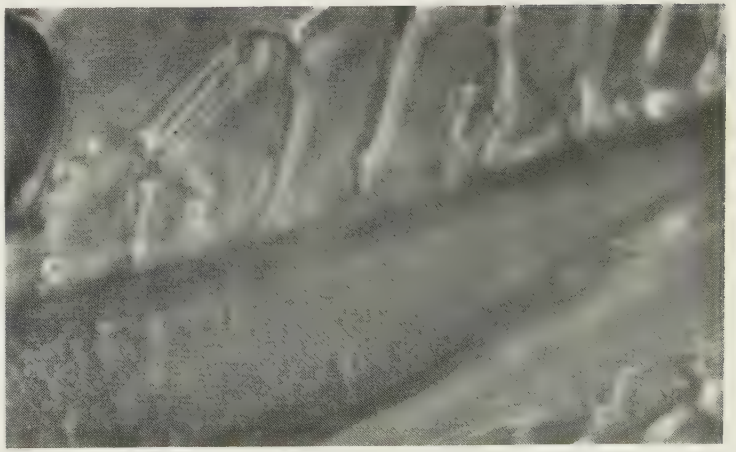


Fig.42 : Fusion interstitielle (C = 10% T = -30°C P = 10^{-3}torr. × 820

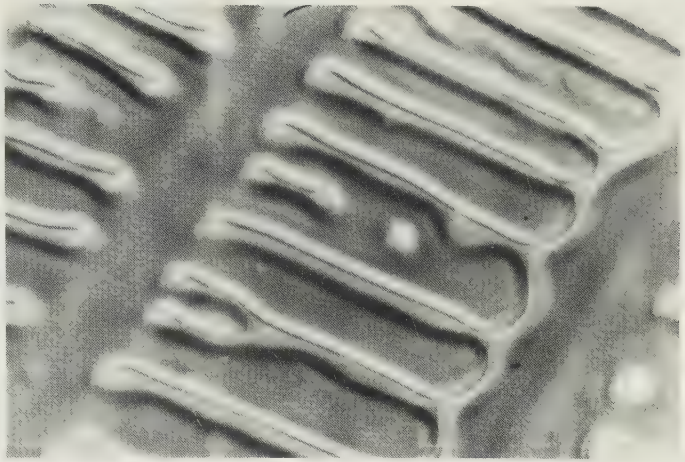


Fig.43 : Solution de saccharose congelée (congélation rapide + traitement thermique) C = 10% T = -45°C × 760

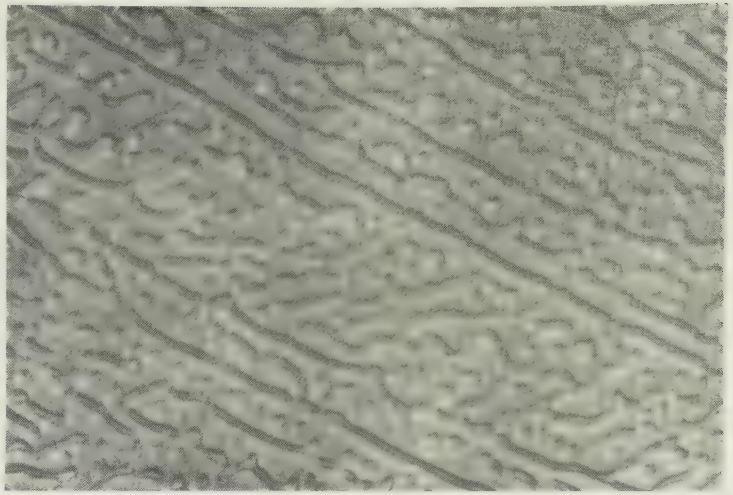


Fig.44 : Solution de saccharose congelée (id. à fig.43) C = 20% T = -45°C × 760

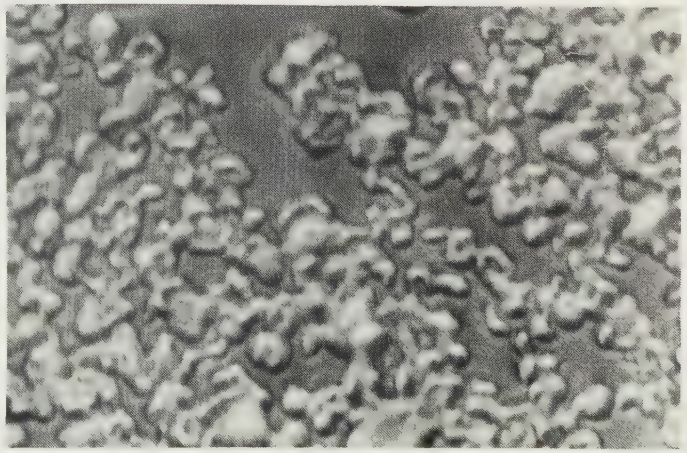


Fig.45 : Solution saturée de saccharose congelée lentement C = 63% T = -40°C × 760

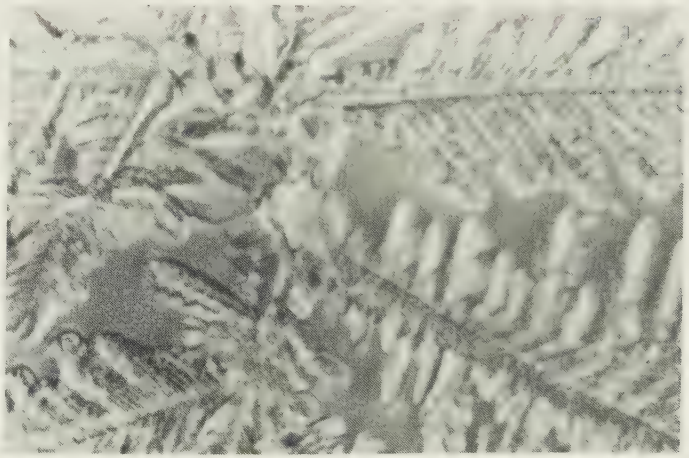


Fig.46 : Solution saturée de saccharose congelée (congélation rapide + traitement thermique) C = 63% T = -40°C × 760

L'on pourrait s'attendre à une cristallisation d'autant plus rapide que la concentration est élevée ; mais l'on doit noter que plus la concentration est élevée, plus la viscosité est élevée. C'est surtout la diffusion des molécules de sucre vers les centres de nucléation qui est affectée par l'augmentation de la viscosité. D'ailleurs, toutes les molécules qui arrivent à diffuser jusqu'à la face du cristal (ou l'interface de cristallisation) se transforment en germes cristallins. Cette transformation et l'intégration de ces germes aux mailles du cristal est proportionnelle à $(C - c)^2$ d'après SILINE[45].

L'influence de la concentration sur la cristallisation du sucre dans la solution congelée a été observée sous cryomicroscope (fig. 43-44). La planche 9 montre l'absence de cristaux quelle que soit la concentration. Même à des concentrations élevées, voisines, par exemple, de la concentration du mélange eutectique (63,6% et après traitement thermique, seule l'eau cristallise sous forme de branches hexagonales (fig. 46). L'augmentation de la concentration de la solution contribue à une plus grande ramification des veines interstitielles (fig. 44) et conduit à une porosité bouchée, cause de l'effondrement (collapse) du produit en cours de cryodessiccation.

3-1-4- La viscosité

Lorsque la viscosité augmente, la vitesse de cristallisation du sucre diminue. L'épaisseur de la couche immobile autour du cristal augmente, surtout s'il n'y a pas d'agitation, ce qui contribue à faire baisser la vitesse de cristallisation

Dans les solutions congelées, l'agitation n'est pas possible par les moyens classiques. L'application des ultrasons à ce domaine devrait être utile. D'après SILINE[45], la vitesse de cristallisation est inversement proportionnelle à $\eta^{2,5}$ en incluant l'influence de r (épaisseur de la couche limite) dans η .

Toutefois la viscosité est fonction de la température. La relation entre η et T est donnée par KAGANOV[47].

$$\eta = A\, e^{\frac{BN}{T}}$$

η = viscosité de la solution en poises
N = concentration de la solution
T = température absolue
A et B = constantes

Les mesures de la viscosité ont été effectuées sur des solutions de concentrations allant de 63 à 76 % correspondant à celles des solutions interstitielles du produi congelé. Les températures auxquelles ont été faites les mesures vont de + 10°C à - 20°C (fig. 47). Les solutions ont un comportement newtonien. A de plus basses températures et aux concentrations auxquelles sont faites les mesures, il est difficile d'empêcher une cristallisation spontanée du saccharose, facilitée par l'agitation provoquée par l'élément tournant du viscosimètre.

La figure 47 montre que la viscosité des solutions plus concentrées que le mélang eutectique (63,6 %) est supérieure à 100 poises pour une température de - 20°C. Les valeurs usuelles de la viscosité, en sucrerie de betteraves, pour que l'écoulement et la cristallisation des solutions sucrées soient possibles, sont beaucoup moins élevées (40 poises à 40°C et 82 %)[48].

3-1-4-1- Action des additifs déviscosants

L'addition de certains produits tensioactifs permet la diminution de la viscosité et améliore la cristallisation. Nous avons choisi, parmi les nombreux additifs de ce genre, deux produits :

- le Myvérol 18.00 (monoglycéride fabriqué par Kodak-Pathé) utilisé par EXARCHOS[49] pour améliorer la lyophilisation du jus d'orange concentré,
- le Pan Aid (corps gras fabriqué par Fabcon Inc.) utilisé en sucrerie de betteraves[50] ou de canne pour améliorer la cristallisation du sucre à haute températur

Les résultats des mesures de viscosité en présence de ces additifs sont portés sur les figures 48 et 49. Les doses d'additifs ont été les suivantes :

- Myvérol : 1,6 g/g de matières sèches d'après EXARCHOS
- Pan Aid : 5 °/₀₀ en poids de la solution[50]

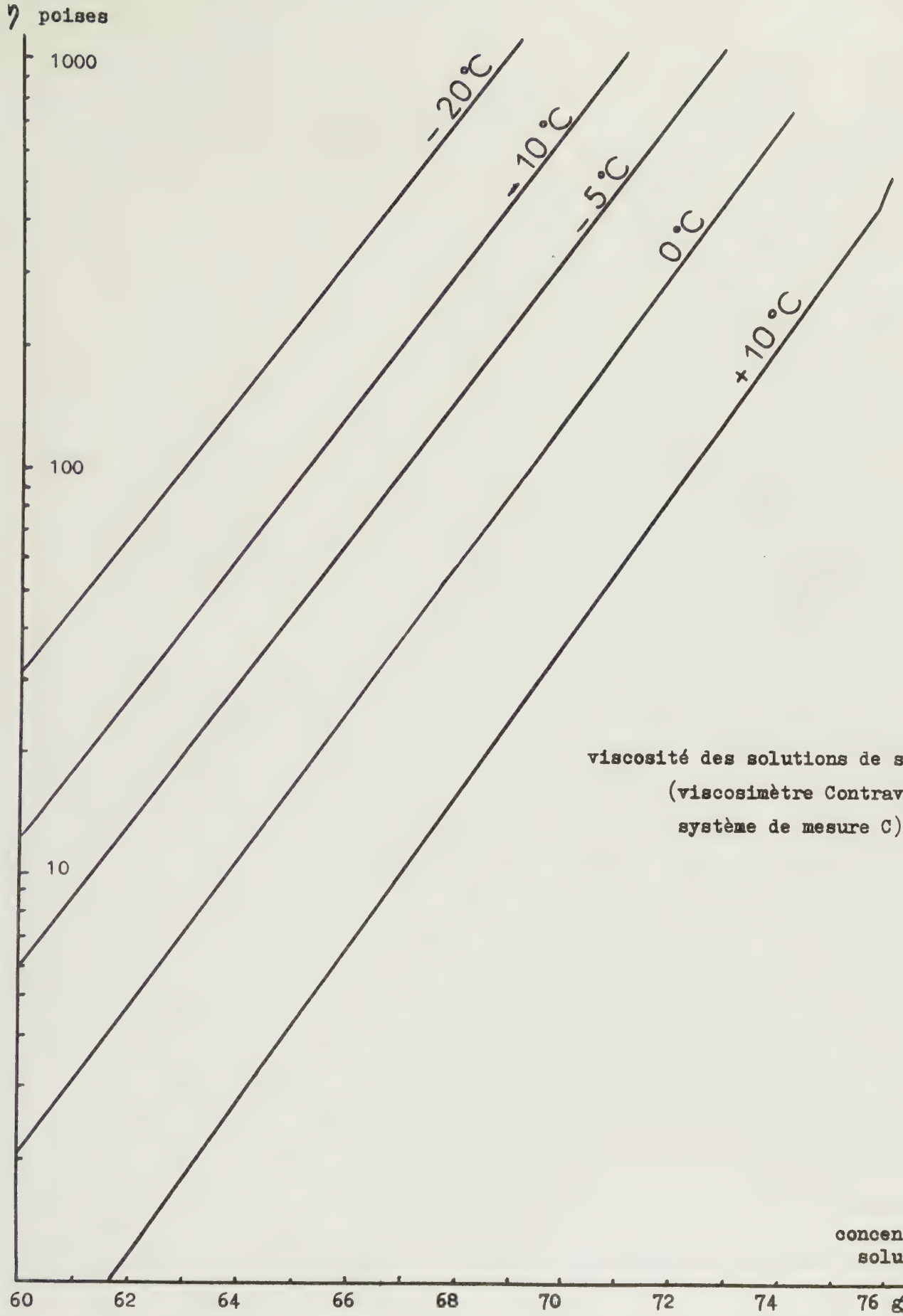

η poises
1000
100
10
-20°C
-10°C
-5°C
0°C
+10°C
viscosité des solutions de saccharose
(viscosimètre Contraves
système de mesure C)
concentration
solution
60
62
64
66
68
70
72
74
76 g%g

Fig.47

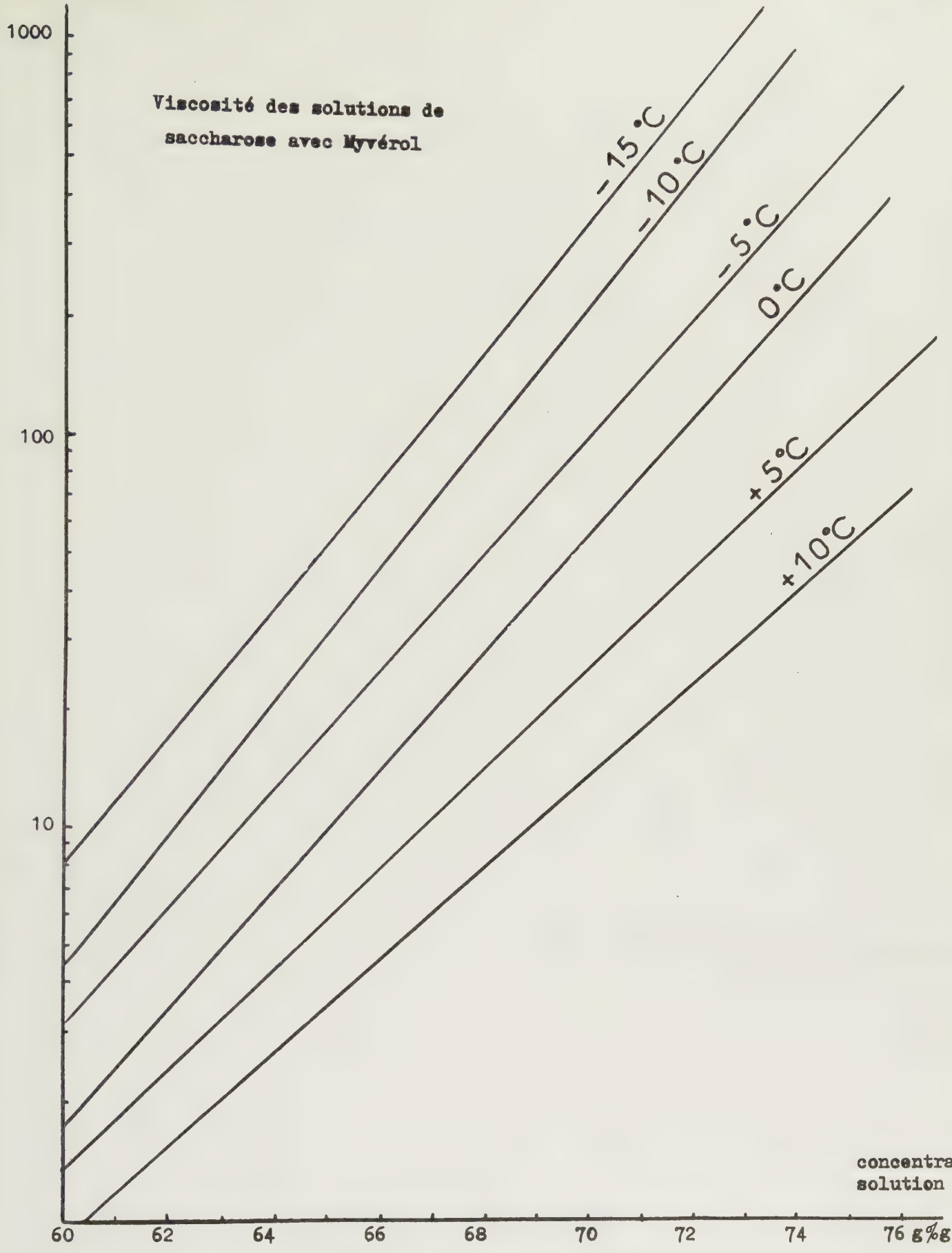

η poises
1000
100
10
Viscosité des solutions de saccharose avec Myvérol
-15°C
-10°C
-5°C
0°C
+5°C
+10°C
concentration solution
60
62
64
66
68
70
72
74
76 g%g

Fig. 48

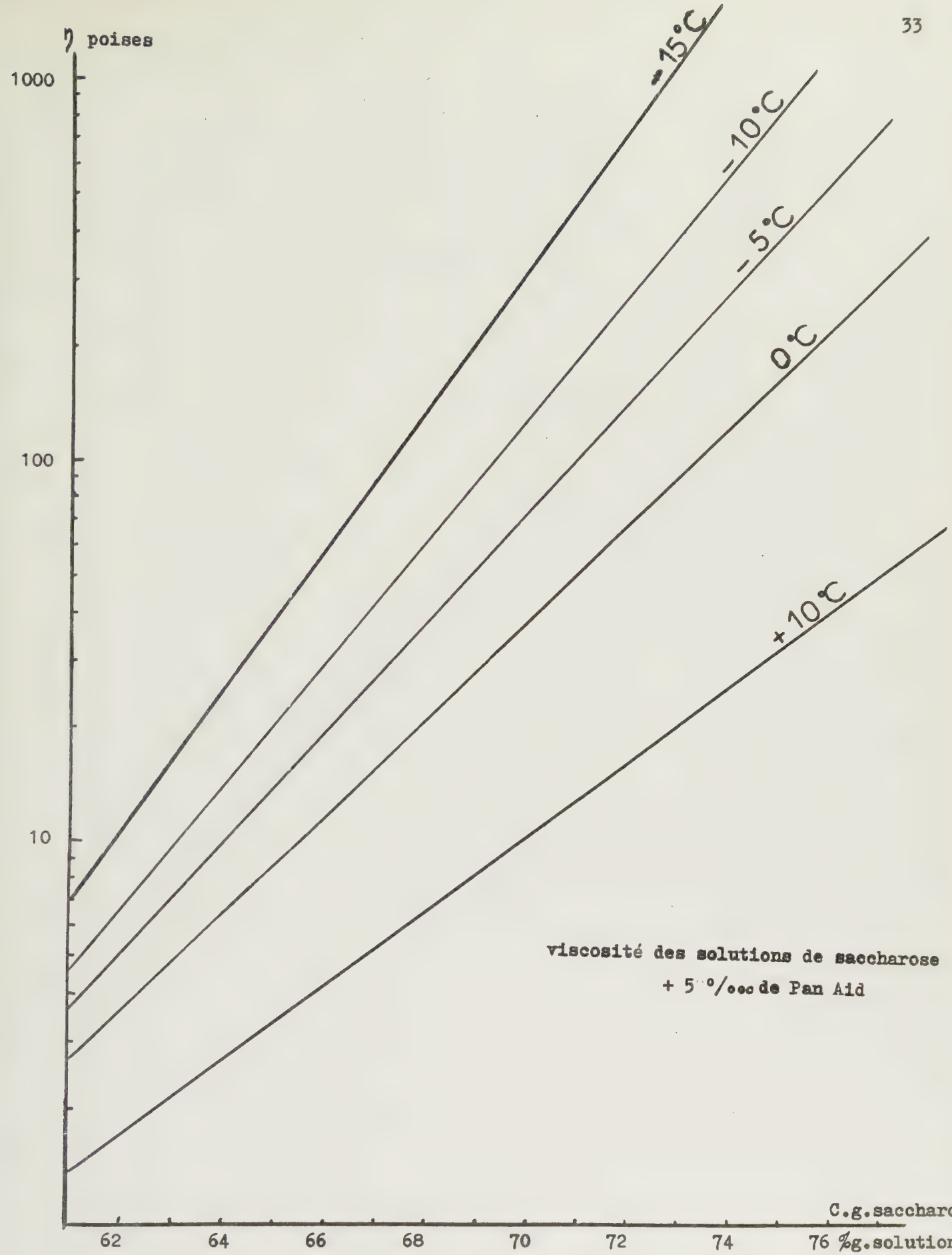
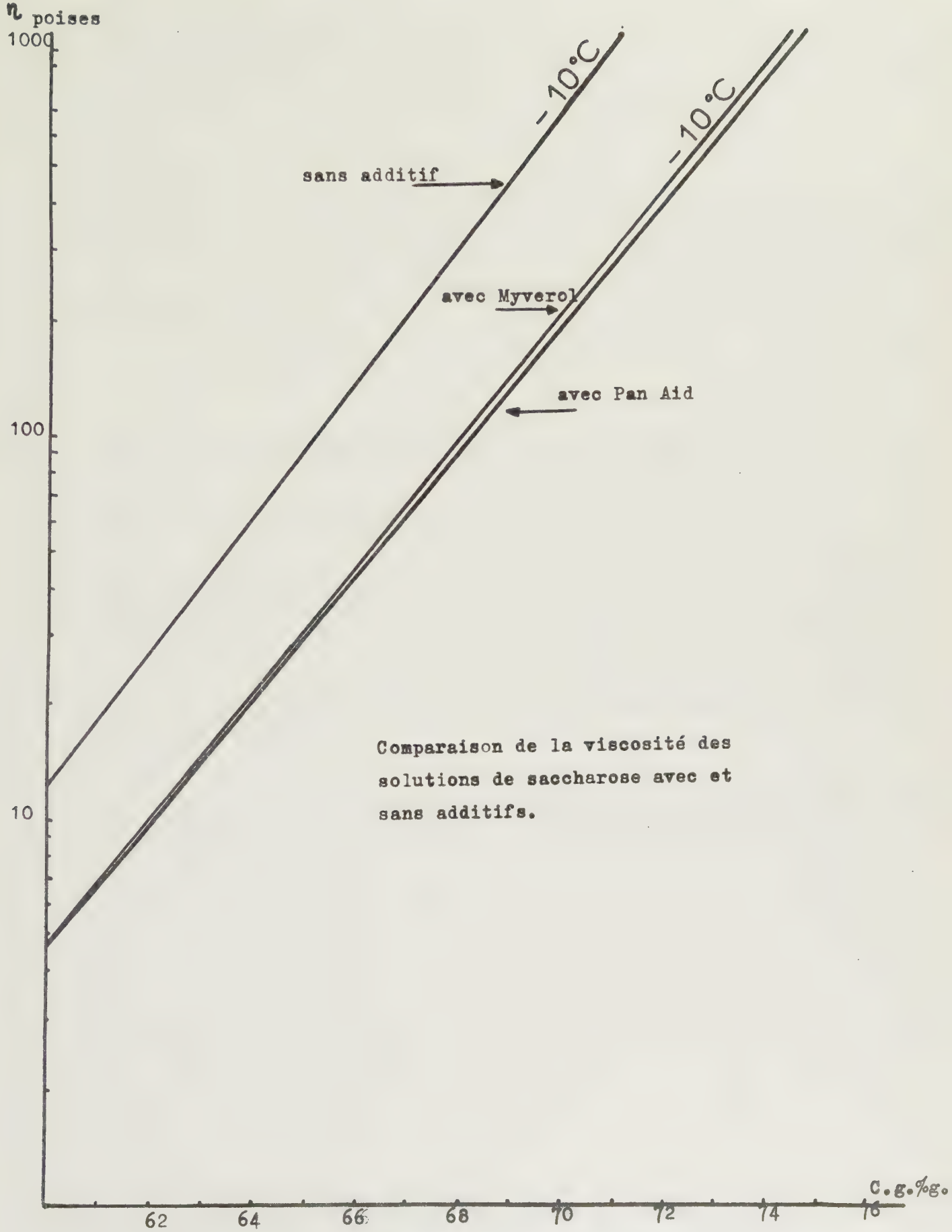

η poises
1000
100
10
-15°C
-10°C
-5°C
0°C
+10°C
viscosité des solutions de saccharose
+ 5 °/oo de Pan Aid
C.g.saccharose
62
64
66
68
70
72
74
76 %g.solution

Fig. 49



Comparaison de la viscosité des solutions de saccharose avec et sans additifs.

Fig. 50

En portant sur la figure 50 les valeurs de η avec et sans additifs, on constate que les deux produits ont sensiblement le même effet, à une température donnée (par exemple à - 10°C). La diminution de la viscosité est nette, mais celà est encore insuffisant pour permettre la cristallisation du sucre.

En effet les diagrammes de rayons X de saccharose cryodesséché, avec et sans additifs, ne montrent pas de différence entre eux. Ils ressemblent au diagramme diffus du verre (fig. 13c). Les figures 11 et 12 montrent du saccharose lyophilisé avec Myvérol observé au Stéréoscan. On n'y voit pas de forme organisée tridimensionnellement.

3-2- Facteurs influençant la cristallisation à l'état sec

3-2-1- Sorption de vapeur d'eau

Nous avons examiné pour le saccharose lyophilisé, l'influence de l'humidité relative, de la température et des traitements subis, sur la sorption et la désorption d'eau et sur la vitesse de cristallisation. Nous avons adopté comme durée de cristallisation la durée totale de la sorption et de la désorption, durée qui amène un sucre initialement amorphe (aux rayons X) à un état de cristallinité complète.

Cette cristallisation peut être considérée comme une réaction de premier ordre, où la concentration en particules cristallisées s'exprime par :

$$-\frac{dC}{dt} = kc$$

et

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{Co}{C}$$

En considérant la durée totale de la sorption et de la désorption on a toujours : $\frac{Co}{C}$ = constante; on peut écrire :

$$k' = \frac{1}{t}$$

k' varie avec l'humidité relative et avec la température. Les valeurs expérimentales de t ont été de 15 à 1.200 heures. En multipliant k' par 10^4, on a une nouvelle constante K qui varie, ainsi, en fonction de l'humidité relative x:

à 20°C : $K = 1,276e^{0,105x}$ coefficient de corrélation $r = 0,979$

à 30°C : $K = 1,996e^{0,130x}$ " " $r = 0,976$

à 40°C : $K = 17,81e^{0,092x}$ " " $r = 0,942$

Les figures 51, 52, 53 représentent log K = f(x) pour les trois températures auxquelles ont été faites les sorptions de vapeur d'eau. L'allure de ces courbes montre une augmentation rapide de la cristallisation avec l'humidité relative.

L'influence de la température est donnée sur le tableau n° 5. Plus la température est élevée, plus la durée nécessaire à la cristallisation de l'échantillon est faible.

Tableau n° 5

	20°C	30°C	40°C
h. r.	t. en heures	t. en heures	t. en heures
24 %	1.200	142	30
33 %	220	40	25
45 %	50	22	15

Nous voyons, d'après ces résultats, que la cristallisation par sorption d'eau peut être rapide si l'humidité relative et la température sont élevées. Mais ce mode de cristallisation n'a pas d'intérêt pratique pour les produits alimentaires sucrés et notamment les jus de fruits. En effet, nous avons voulu obtenir un produit de plus grande cristallinité -et stabilité- mais de texture poreuse. Cette texture étant recherchée en vue de garder les qualités naturelles du produit après dissolution. La reprise en masse qui constitue la cristallisation par sorption d'eau aboutit généralement à un produit compact, difficile à dissoudre dans l'eau.

3-2-2- Comportement du produit cryodesséché avec la température

Le comportement de l'échantillon avec la température est lié à son énergie interne, laquelle dépend de son niveau d'organisation. Les changements d'énergie interne de l'échantillon -et sa structure- peuvent être contrôlés par analyse thermique.

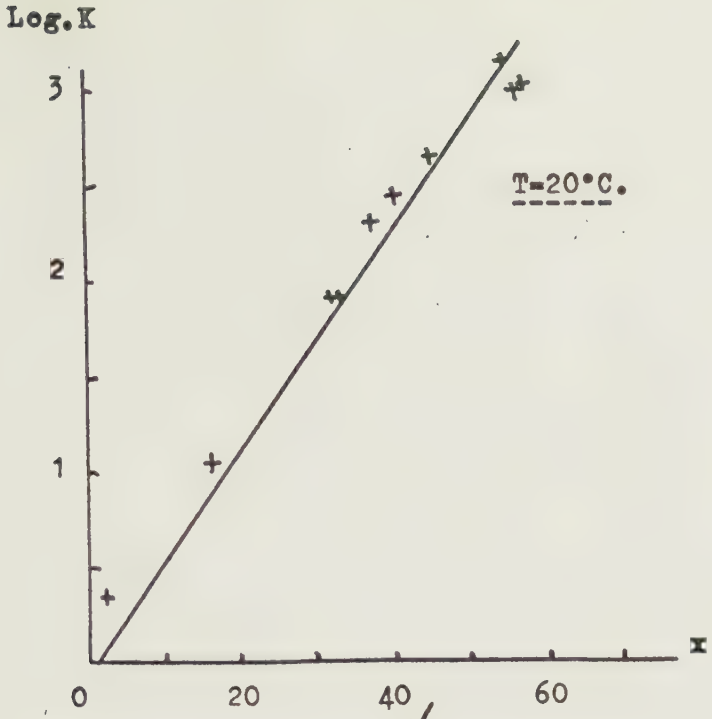


Fig. 51

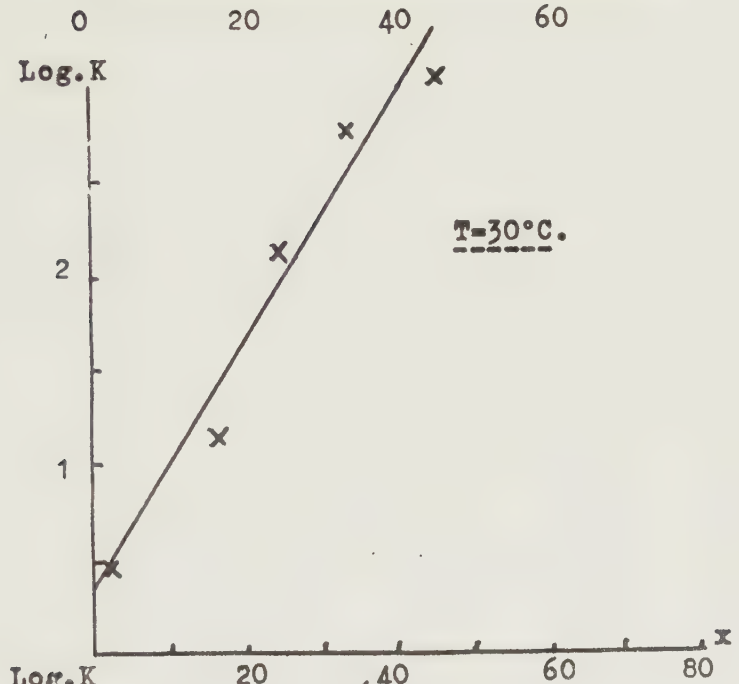


Fig. 52

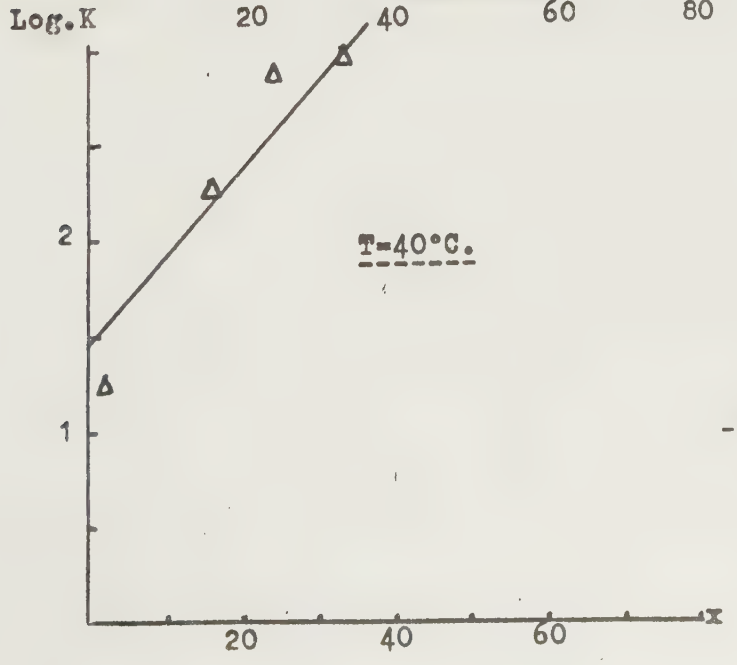


Fig. 53

LEGENDE

$K = \frac{10^4}{t}$

x = humidité relativ

t en heures

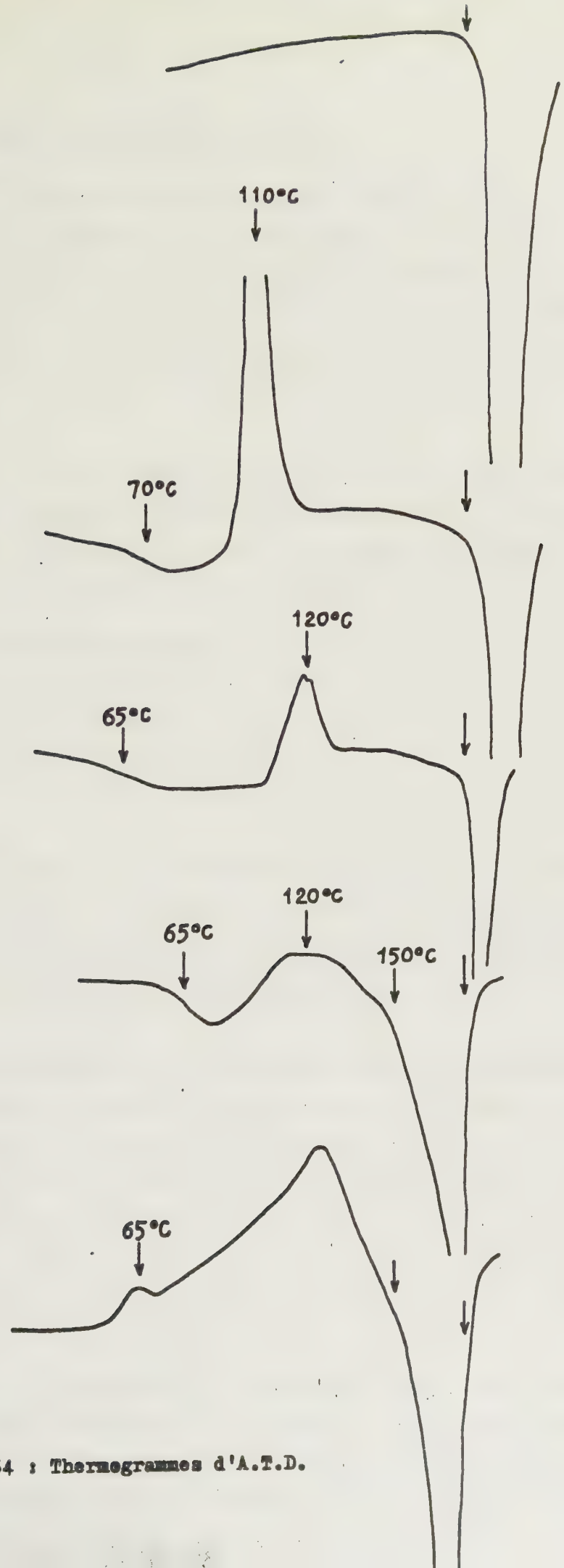


Fig. 54 : Thermogrammes d'A.T.D.

3-2-2-1- Analyse thermique différentielle

MAZIERES[51] a appliqué cette méthode à de faibles quantités (micro - A.T.D.) d'échantillons minéraux pour en contrôler la fusion et les transformations structurales. CHEVALLEY et coll.[9] ont utilisé la microcalorimétrie pour étudier la structure du glucose bouilli. Ils ont trouvé, pour ce produit, une transformation vitreuse dans une zone de température variant de 30 à 50°C suivant sa teneur en eau, une recristallisation importante à 108°C et une fusion caractéristique du glucose α à 152°C.

Nous avons utilisé la micro-A.T.D. pour l'étude de l'état d'organisation du saccharose lyophilisé. L'appareillage employé est le microanalyseur thermique différentiel SETARAM. La vitesse de chauffage est de 5°C/mn environ. Les quantités analysées sont 3 mg pour chacun des produits

A - saccharose cristallisé
B - saccharose cryodesséché (éch. n°11)
C - saccharose cryodesséché (éch. n°16)
D - verre de saccharose obtenu par fusion
E - verre de saccharose obtenu par fusion

La figure 54 donne les thermogrammes de ces différents échantillons. Nous remarquons une recristallisation de l'échantillon B entre 100 et 120°C avec un maximum à 110°C. Le produit ainsi réarrangé fond comme le produit cristallisé A à 180°C. De même, l'échantillon C recristallise entre 100 et 130°C avec un maximum à 120°C et fond après recristallisation à 180°C.

Les deux thermogrammes des échantillons B et C présentent vers + 70°C un accident endothermique qui peut être dû à la variation de chaleur spécifique lors d'une transformation vitreuse. Les échantillons D et E, bien que préparés dans les mêmes conditions, ne donnent pas des diagrammes semblables. L'échantillon D présente deux accidents exothermiques étalés vers 65°C et 110°C. Il fond vers 150°C et sa fusion est étalée. L'échantillon D a, aussi, un thermogramme comportant deux accidents exothermiques vers 65°C et 120°C. Il a une température de fusion commençante de 150°C.

La différence de température de fusion qui existe entre produit lyophilisé et produit fondu peut provenir de la nature de leur recristallisation. Le sucre fondu passe de son état de liquide sous refroidi à un état liquide où peut avoir lieu la nucléation mais où les germes formés n'ont pas le temps de grossir. Ils

fondent bien avant la température de fusion caractéristique du cristal, alors que le sucre lyophilisé contient déjà des germes microcristallins qui grossissent au cours du chauffage, et notamment, à 110°C, température du maximum de nucléation par la formation de nouveaux germes. Les cristaux qui les constituent après ce "recuit" fondent à la température caractéristique du saccharose cristallisé.

Le rappel du diagramme donnant la chaleur spécifique en fonction de la température (fig. 55) nous amène à faire les remarques suivantes :

- Le saccharose lyophilisé a une température caractéristique de recristallisation T_R qui correspond à une baisse de chaleur spécifique. Il se dégage, à cette même température, une quantité de chaleur de cristallisation importante, et l'effet global de la recristallisation est exothermique (cf. courbes A.T.D.).

- le sucre fondu passe par un état de liquide sous refroidi. Sa recristallisation n'est pas un phénomène net et reproductible comme celle du produit cryodesséché. L'instabilité du produit vitreux est la cause de l'allure de sa courbe d'A.T.D.

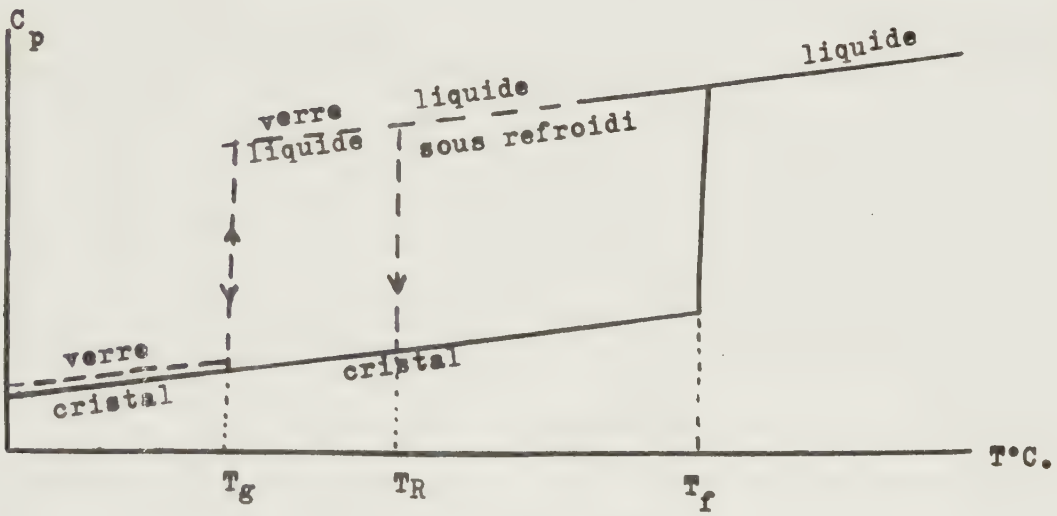


Fig. 55

T_g = transformation vitreuse

T_R = température de recristallisation

T_f = température de fusion

3-2-2-2- Traitement thermique

L'importance de l'effet de la température et de la pression sur la déshydratation et sur le caractère morphologique des solides divisés a été démontrée par ROUQUEROL[52]. L'application d'un traitement de "recuit" à la température de recristallisation du saccharose cryodesséché nous a paru être le moyen d'en améliorer la stabilité. Cette opération a pu être conduite dans le même appareil que la cryodessiccation juste à la fin de celle-ci.

Travaillant sur un produit alimentaire susceptible de piéger des arômes quand il est divisé, et devant être reconstitué rapidement par hydratation, nous avons cherché à en conserver la texture poreuse.

Ayant fait un essai de traitement thermique à 120°C pendant 3 heures, nous avons constaté la reprise en masse rapide du produit. Pour éviter cette disparition de la texture poreuse du sucre lyophilisé, nous avons fait des essais à des températures inférieures.

La figure 36 montre l'allure des traitements thermiques des échantillons 15, 16, 17, 18, 19, 20 (tableau 2). Nous avons fait subir à ces échantillons des "recuits" différents :

échantillon	recuit
15, 16	2 h à 60°C
17, 18	3 h à 95°C
19, 20	10 h à 80°C

L'analyse de la cristallinité des échantillons a été faite après "recuit". Nous remarquons que plus la température est élevée, plus les raies de diffraction aux angles de Bragg caractéristiques sont nets (fig. 57). Ainsi, l'échantillon traité à 60°C peut être considéré comme, encore, "amorphe", alors que l'échantillon traité à 120°C est complètement cristallin. Les échantillons traités à 80 et 95°C ont des états d'organisation intermédiaires.

Les figures de diffraction du sucre complètement cristallisé par "recuit" et du saccharose lyophilisé recristallisé par sorption d'eau sont différentes. En particulier, les raies aux angles caractéristiques (entre 12 et 13°θ, 9 et 10° , et 6 et 7°θ) sont d'inégale intensité. Certaines raies presque inexistantes dans le produit cristallisé par sorption d'eau sont assez intenses dans le sucre recristallisé par "recuit" (10,5 et 11°θ) (fig. 58).

Enfin un contrôle rapide et qualitatif de la vitesse de dissolution des deux échantillons mérite d'être mentionné : le produit recristallisé par sorption d'eau se dissout beaucoup plus lentement que le produit réorganisé à haute température.

Le choix de la température et de la durée du traitement thermique pourrait être orienté par un contrôle de la stabilité du produit traité, et des propriétés qu'il faut y préserver.

Nous n'avons pu faire ce contrôle mais l'hygroscopicité et la vitesse de redissolution peuvent en être le moyen.

3-3- Conclusions

Le saccharose cryodesséché est microcristallin. Nous avons voulu chercher à localiser le moment où des germes cristallins se sont formés et améliorer les conditions de cette cristallisation. Nous avons commencé par étudier les facteurs pouvant agir sur la cristallisation en solution congelée (température, concentration, viscosité), et avons contrôlé le degré de cristallinité par la diffraction des rayons X sur la poudre lyophilisée. Ce moyen de contrôle n'est pas très précis, mais il nous a permis de conclure à une plus grande efficacité du traitement thermique.

Ainsi une trempe à - 70°C suivie d'un séjour de quelques heures à - 40°C amène l'eau dans des conditions optimales de cristallisation, et la solution interstitielle à un degré de sursaturation excédentaire autorisant la cristallisation du saccharose. Mais les températures sont trop basses pour permettre de réaliser la condition cinétique de cette cristallisation.

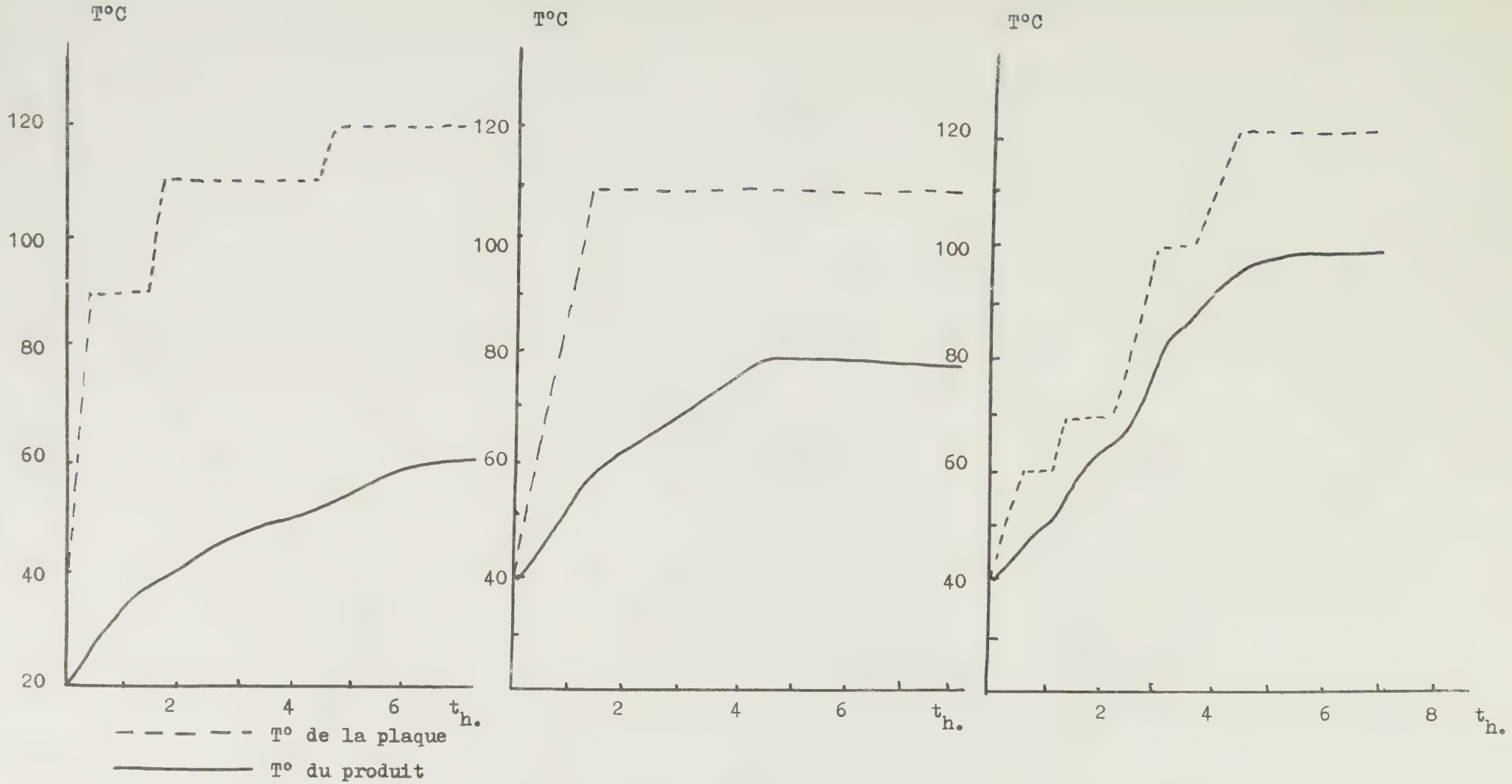


Fig. 56 : Allure des traitements thermiques de recuit

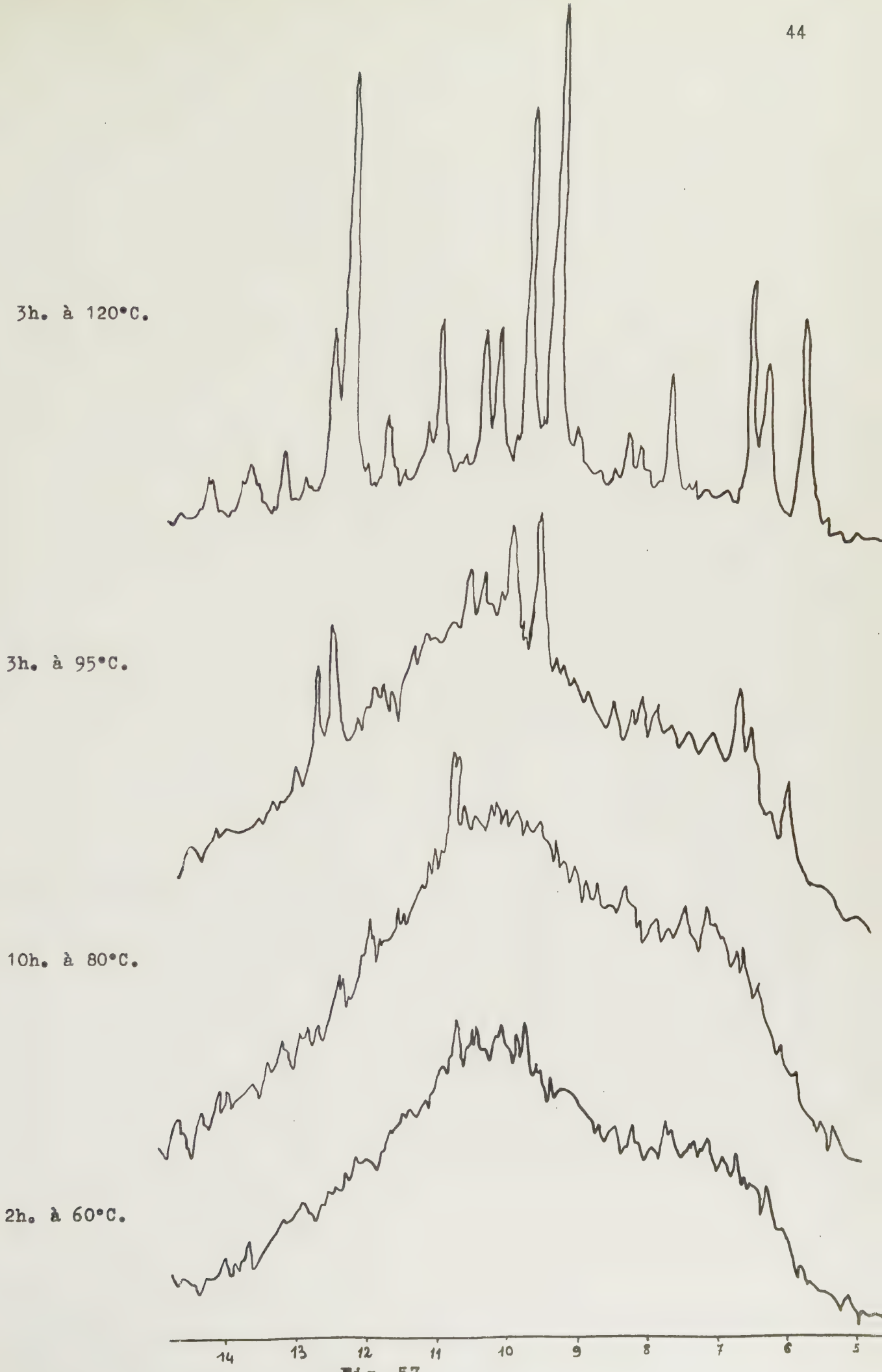
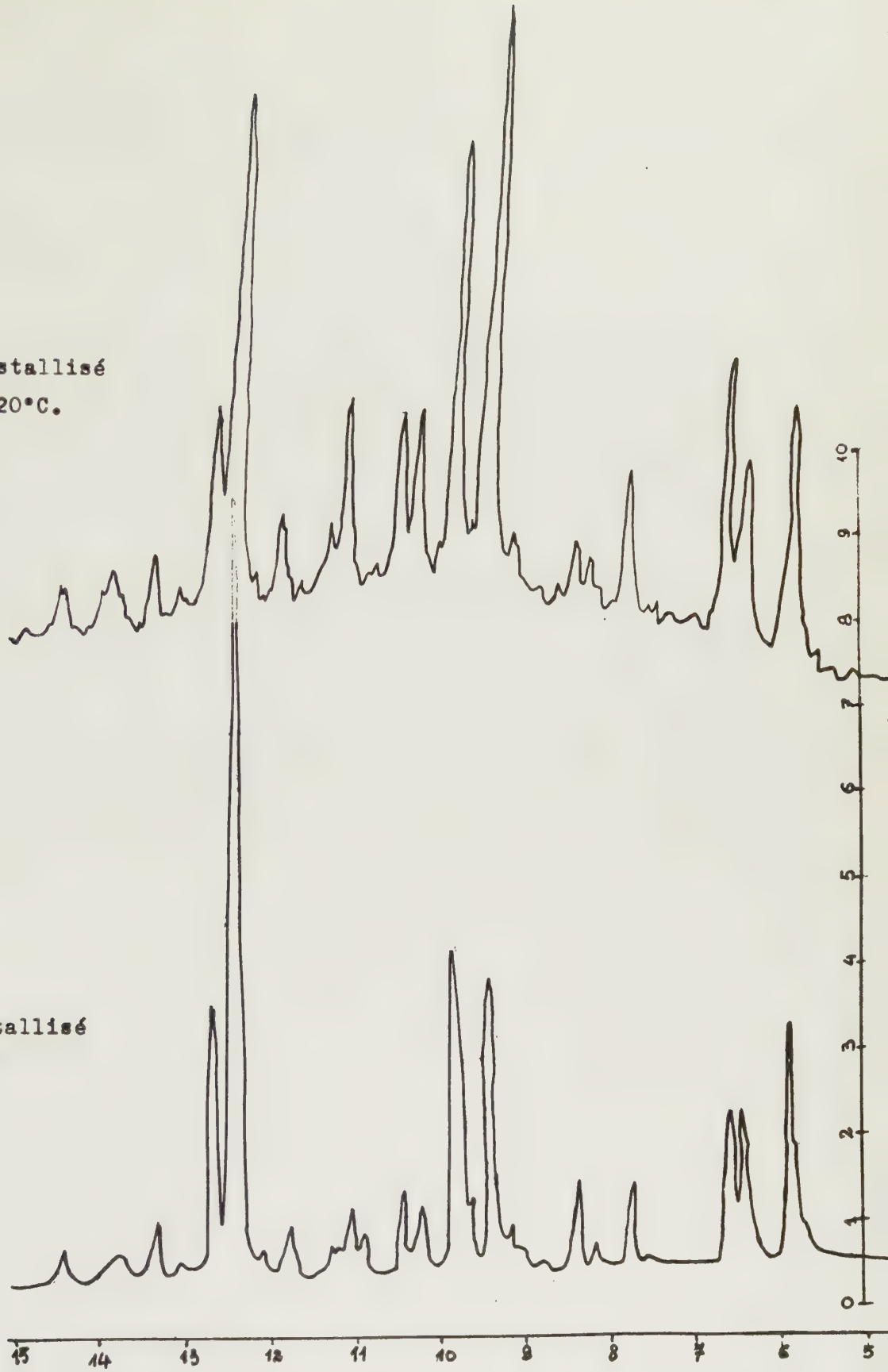


Fig. 57

Echantillon recristallisé par "recuit" à 120°C.



Echantillon recristallisé par sorption d'eau.

Fig. 58

Nous avons cherché, ensuite, à agir sur l'état d'organisation du produit sec. Deux possibilités se présentaient à nous :

- la cristallisation par sorption d'eau
- la cristallisation par recuit

La cristallisation par sorption d'eau est, relativement, rapide. Mais elle conduit toujours, a un produit compact, repris en masse, et c'est pour cette raison que nous l'avons abandonnée. La cristallisation par "recuit" a pu être expérimentée avec des durées et des températures de travail différentes. La température optimale de "recuit" a pu être déterminée par micro-A.T.D. du produit sec.

Si le traitement thermique du saccharose cryodesséché est conduit aux alentours de cette température optimale, le produit cristallise, mais il reprend en masse ; un "recuit" prolongé, à une température légèrement inférieure à la température de recristallisation, déterminée par A.T.D., permet d'obtenir une meilleure organisation du produit, sans trop en affecter la porosité. Il est possible, par ce moyen, d'obtenir un produit assez cristallisé pour être stable pendant la conservation, et suffisamment divisé pour garder les propriétés de piège d'arômes, de rapide dissolution recherchées dans les produits alimentaires lyophilisés.

CONCLUSION GENERALE

4- CONCLUSION GENERALE

Au terme de cette étude, nous pouvons définir les transformations de l'état physique du saccharose au cours de la congélation des solutions diluées de ce sucre, pendant et après cryodessiccation.

Le saccharose cryodesséché a toujours été considéré par les chercheurs comme étant un produit "amorphe". Le "verre de saccharose" est le modèle que nous avons adopté pour caractériser l'absence d'organisation. La comparaison de ces deux produits a pu être faite par l'observation directe au microscope optique et par l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X. Ces deux moyens n'ont pas suffi pour différencier les deux produits.

Seule la diffraction des électrons permet une réponse nette : le saccharose lyophilisé contient des particules organisées tridimentionnellement qui diffractent les électrons. Le verre n'a pas une forme d'organisation décelable par ce moyen. En outre, les deux produits diffèrent par leur état de surface. L'échantillon cryodesséché est très divisé et très réactif vis à vis de la vapeur d'eau. Le"verre" n'adsorbe pas d'eau et sa texture est compacte.

Enfin, l'analyse thermique différentielle des deux produits révèle qu'ils ont des propriétés thermiques différentes. Cette différence provient d'une inégalité des énergies internes des deux échantillons, causée par un niveau d'organisation inégal.

Après cette comparaison, il est possible de conclure que le saccharose lyophilisé est dans un état d'organisation intermédiaire entre l' "amorphie" et la cristallinité complète. Il est microcristallin.

La formation de microcristaux a pu se produire pendant la congélation qui précède la cryodessiccation. Mais la cristallisation en solution congelée est limitée par la diffusion. Elle est donc très lente, et, à moins d'un séjour très long à basse température[18], l'apparition de cristaux ne serait pas décelable par les moyens classiques tels que la diffraction des rayons X. Nous pouvons, bien sûr, améliorer les conditions de création d'interfaces dans ces solutions, surtout par la trempe, mais la tendance à une certaine stabilité des essaims de molécules de saccharose hydratées (protonuclei)[20], peut retarder la cristallisation. Cette propriété est, d'ailleurs, recherchée lorsqu'on emploie le saccharose comme protecteur des produits biologiques congelés.

Le traitement thermique des solutions congelées contribue à augmenter le nombre de "protonuclei" et même à la formation de certains germes révélés après séchage par diffraction électronique.

L'histoire thermique du produit obtenu par cryodessiccation conditionne sa morphologie et sa surface, et, partant, sa réactivité.

Le saccharose lyophilisé est très réactif en présence de vapeur d'eau. Il recristallise rapidement après sorption et désorption d'eau car il contient des microcristaux. S'il n'en contient pas, il donne après sorption, une solution sursaturée instable : c'est la déliquescence.

La transformation désordre-ordre du produit lyophilisé en présence d'eau est différente de la cristallisation d'un verre. En effet le "verre" ne cristallise qu'en chauffant, et par un phénomène de réarrangement exempt de diffusion. Ce réarrangement n'est pas le même que celui obtenu dans le produit cryodesséché soumis à un traitement thermique de "recuit". Si le verre doit passer par un état liquide peu visqueux pour voir son état d'organisation s'améliorer, le saccharose lyophilisé se réarrange par agglomération de microcristaux.

Cette cristallisation est différente de celle obtenue par sorption d'eau. Elle conduit, suivant la durée et la température du "recuit", à un produit plus ou moins cristallisé, plus ou moins divisé, et qui se dissout rapidement dans l'eau.

Ces résultats et ces remarques faites sur le saccharose peuvent être exploitées dans le cadre, plus général, de la lyophilisation des produits alimentaires sucrés. Si nous voulons rechercher dans ces produits, les propriétés de la substance naturelle, après reconstitution, et la stabilité d'un produit cristallisé vis à vis de la vapeur d'eau, il nous faudrait chercher dans la voie du traitement thermique du produit congelé comme du produit sec. REY a réussi à définir le premier. Nous n'avons pu qu'ébaucher l'étude du second.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1 G. W. WHITE et H. CAKEBREAD (1966) : Journal of Food Technology 1 73-82

2 A. GUILBOT et R. DRAPRON (1969 : Bulletin de l'I.I.F. Annexe 1969-9 191-197

3 B. MAKOWER et F. DYE (1956) : Agri. and Food Chem. 4 72-77

4 K. J. PALMER, W. B. DYE et D. BLACK (1956) : Agri. and Food Chem. 4 77-80

5 E. BERLIN, P.G. KLIMAN et M. J. PALLANSCH (1971) : J. of Dairy Sc. 54 3 300-305

6 M. H. KATHLEEN, S. K. KON, C. H. LEA et J. C. D. WHITE (1948) :
J. of Dairy Res. 293-339

7 T. J. BUMA (1970) : Neth. Milk Dairy J. 24 129-132

8 G. ANDERSEN (1968) : Süsswaren 19 1042-1054

9 J. CHEVALLEY, W. ROSTAGNO et R. H. EGLI (1970)
Revue Int. Choc. 25 1 3-5

10 J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et A. JELLI (1971)
Chimie Physique des phénomènes de surface (Masson Ed. Paris)

11 G. VUILLARD (1957) : Contribution à l'étude de l'état vitreux et de la cristallisation des solutions aqueuses (Thèse Paris Masson Ed.)

12 G. TAMMANN (1925) : The States of Aggregation (Van Nostrand - N. Y.)

13 A. V. ZUBTCHENKO (1965) : Khlebopek Konditersk Prom. 11 19-20

14 F. BAGSTER (1970) : Int. Sugar Journal 263-267

15 A. SMELIK, J. VASATKO, A. DANDAR et J. MATEJOVA (1971)
Zucker 24 5 138-142

16 G. VAVRINECZ (1955) : Elelmezesi Ipar 9 270-275

17 E. W. GRUT (1939) : Bull. Assoc. Chim. de Sucr. Dist. 56 705

18 F. E. YOUNG et F. T. JONES (1949) : Journal of Phys. Chem. of Colloïd 53 1334-1350

19 M. MATHLOUTHI (1970) : Rapport de stage - D.E.A. Chimie Physique Dijon

20 - G. PIDOUX (1964) : Ind. Agri. et Alim. 7 - 8§ 643-647

21 J. H. MOY et KING CHAM CHAN et A. M. DOLLAR (1971)
J. of Food Sc. 498-499

22 A. P. RINFRET, G. F. DOEBELER, A. W. ROWE, C. W. COWLEY et R. R. SAKAIDA (1963)
XIe Congrès I. I. F. C. R. 1963 1551-1559

23 D. H. RASMUSSEN et A. P. MAC KENZIE (1971) : J. of Phys. Chem. 75 967-973

24 W. D. HANSEN (1969) : Ind. et Eng. Chem. 61 11 10-47

25 B. J. LUYET (1966) : Anatomy of the freezing process in Cryobiology de Meriman (Academic Press N. Y.)

26 A. P. MAC KENZIE (1966) : Bull. par. Drug. Assoc. 4 101-109

27 L. REY (1964) : Théorie de la lyophilisation : phénomène de congélation préalable in "Fundamental aspects of freeze drying (Hermann Ed. Paris)

28 F. CHAUFFARD (1968) : Revue Générale du Froid (août 1968) 3-8

29 G. DALMAI (1965) : Le microscope n° 49 1 65-72

30 J. W. MAY (1965) : Ind. et Eng. Chem. 7 18-39

31 P. GLANSDORF et I. PRIGOGINE (1971) : Structure, stabilité et fluctuations (Masson Ed. Paris)

32 G. VAVRINECZ (1966) : Atlas of Sugar Crystals (Dr Albert Bartens Ed. Berlin)

33 W. J. DUNNING et A. J. SHIPMAN (1954) : Congrès Ind. Agri. et Alim. (Madrid 1954) 10448-10454

34 C. LEGRAND (1967) : La radiocristallographie (Que sais-je ? P.U.F. Paris) 120-121

35 P. H. HERMANS et J. WEIDINGER (1948) : J. of Appl. Phys. 56 169

36 C. MAGNAN (1961) : Traité de microscopie électronique (Hermann Ed. Paris) 141-142

37 W. COCHRANE (1928) : Proc. of Roy. Soc. (London) A 166, 28 in A.W. Adamson (1965) Physical Chemistry of Solids (Interscience J. Whiley Pub. N. Y.)

38 A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ (1972) : L'analyse thermique(Gauthier Villars Ed. Paris)

39 D. SIMATOS, M. FAURE et M. MEDAS (1971) : Colloque franco-suédois sur la surgélation (D.G.R.S.T. 27/10/71)

40 R. L. BOHON et W. T. CONWAY (1972) : Thermochem. Acta 4 321-341

41 D. A. RASMUSSEN et B. LUYET (1969) : Biodynamica 10 n° 220.319.331

42 R. F. STRICKLAND-CONSTABLE (1968) : Kinetics and mechanism of crystallization (Academic Press Ed. London)

43 P. BARRET (1971) : Projet de cours pour le certificat C_2 de maîtrise de chimie physique (Faculté des Sciences - Dijon)

44 F. HEITZ (1971) : Ind. Alim. et Agric. 7-8 991-1002

45 P. M. SILINE (1958) : Technologie de l'Industrie Sucrière (traduit du Russe par J. Stambul - G. T. S. Paris)

46 W. J. DUNNING, R. J. JACKSON et D. G. MEAD (1965) Croissance cristalline (Congrès Nancy) 303-313

47 I. N. KAGANOV (1949) : Sakh. Prom. n° 3 23

48 P. M. SILINE et Z. SILINA (1953) : Sakh. Prom. n° 7 21

49 C. EXARCHOS (1966) : Some improvements of the freeze drying of tomato paste and concentrated orange juices laboratory conditions (décembre 1966-Athènes)

50 D. AHARI et J. M. VICAIGNE (1967) : Comm. privée (G.T.S. Paris)

51 C. MAZIERES (1961) : Etude sur microéchantillons des phénomènes thermiques liées aux transformations structurales (Thèse - Paris)

52 J. ROUQUEROL (1964) : Etude de l'eau de constitution de plusieurs oxydes à grande surface spécifique (Thèse - Paris).

ANNEXES

Annexe n°1: Fiches A.S.T.M. du saccharose et de l'or

6-0142

d	4.70	3.59	7.54	10.58	$C_{12}H_{22}O_{11}$
I/I$_1$	100	100	70	16	Sucrose

Rad. CuKα λ Filter Ni
Dia. Guinier Cut off Coll.
I/I$_1$ Calibrated intensity scale d corr. abs.?
Ref. A.S.D. spectrometer
Calif. Agriculture Res. Service, Albany, Calif.

Sys. Monoclinic S.G. C_2^3 - $P2_1$
a_o 10.39 b_o 8.69 c_o 7.77 A C
α β 103° γ Z
Ref. Beevers et al., Acta Cryst. 5, 689 (1952)

εα nβ εγ Sign
2V D mp Color
Ref

d Å	I/I$_1$	hkl	d Å	I/I$_1$	hkl
10.58	16	100	3.15	12	
7.54	70	001	2.876	30	
6.96	40	101̄	2.794	20	
6.69	60	110	2.735	14	
5.71	34	011	2.670	12	
5.43	12	11$\bar{1}$	2.578	7	
5.27	12	200	2.513	10	
4.70	100	111	2.479	11	
4.52	63	210	2.408	10	
4.36	30	020	2.343	22	
4.25	33	21$\bar{1}$	2.301	8	
4.03	40	120	2.254	14	
3.93	12	201	2.178	9	
3.78	20	021	2.068	10	
3.68	15	12$\bar{1}$	1.898	5	
3.59	100	211	1.850	7	
3.52	40	300	1.794	7	
3.44	7		1.694	1	
3.36	10		1.670	2	
3.34	14		1.639	2	

d	2.355	2.039	1.020	2.355	Au
I/I$_1$	100	52	36	100	Gold

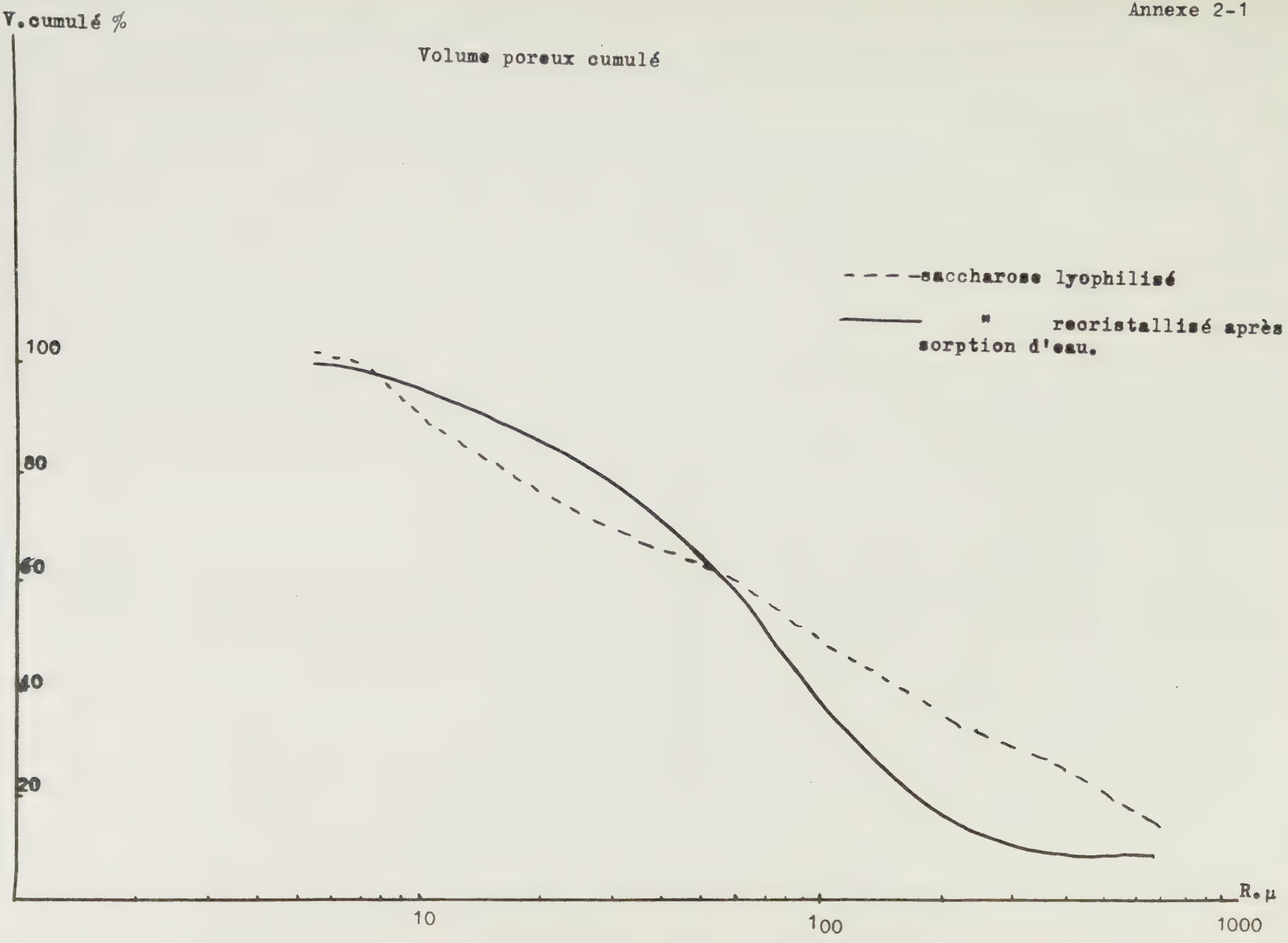
Rad. Cu λ 1.5405 Filter Ni
Dia. Cut off Coll.
I/I$_1$ d corr. abs.?
Ref. Swanson and Tatge, J.C.P.D. Reports, 1950 (1954)

Sys. Cubic (F.C.) S.G. O_h^5 - Fm3m
a_o 4.0786 b_o c_o A C
α β γ Z 4
Ref. Ibid.

εα nβ εγ Sign
2V D_A 19.30 mp Color
Ref.

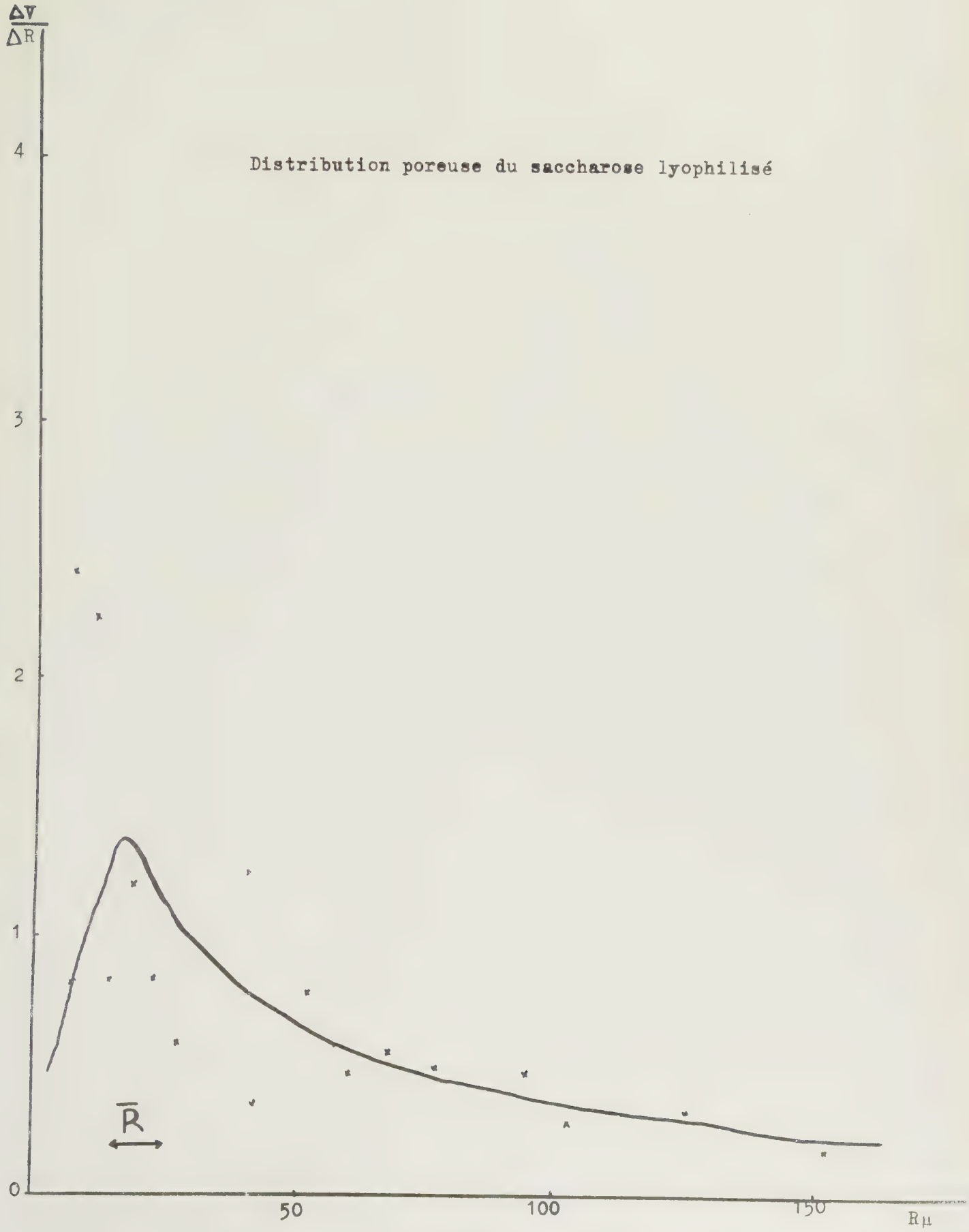
Sample purified at KCD laboratory and is about 99.997% Au.
At 26°C
To replace 1-1172, 1-1174, 2-1095

d Å	I/I$_1$	hkl	d Å	I/I$_1$	hkl
2.355	100	111			
2.039	52	200			
1.442	32	220			
1.230	26	311			
1.1774	12	222			
1.0196	6	400			
0.9350	23	331			
.9130	22	420			
.8325	23	422			


V.cumulé %
Volume poreux cumulé
----saccharose lyophilisé
——— " recristallisé après sorption d'eau.
100
80
60
40
20
10
100
1000
R.µ

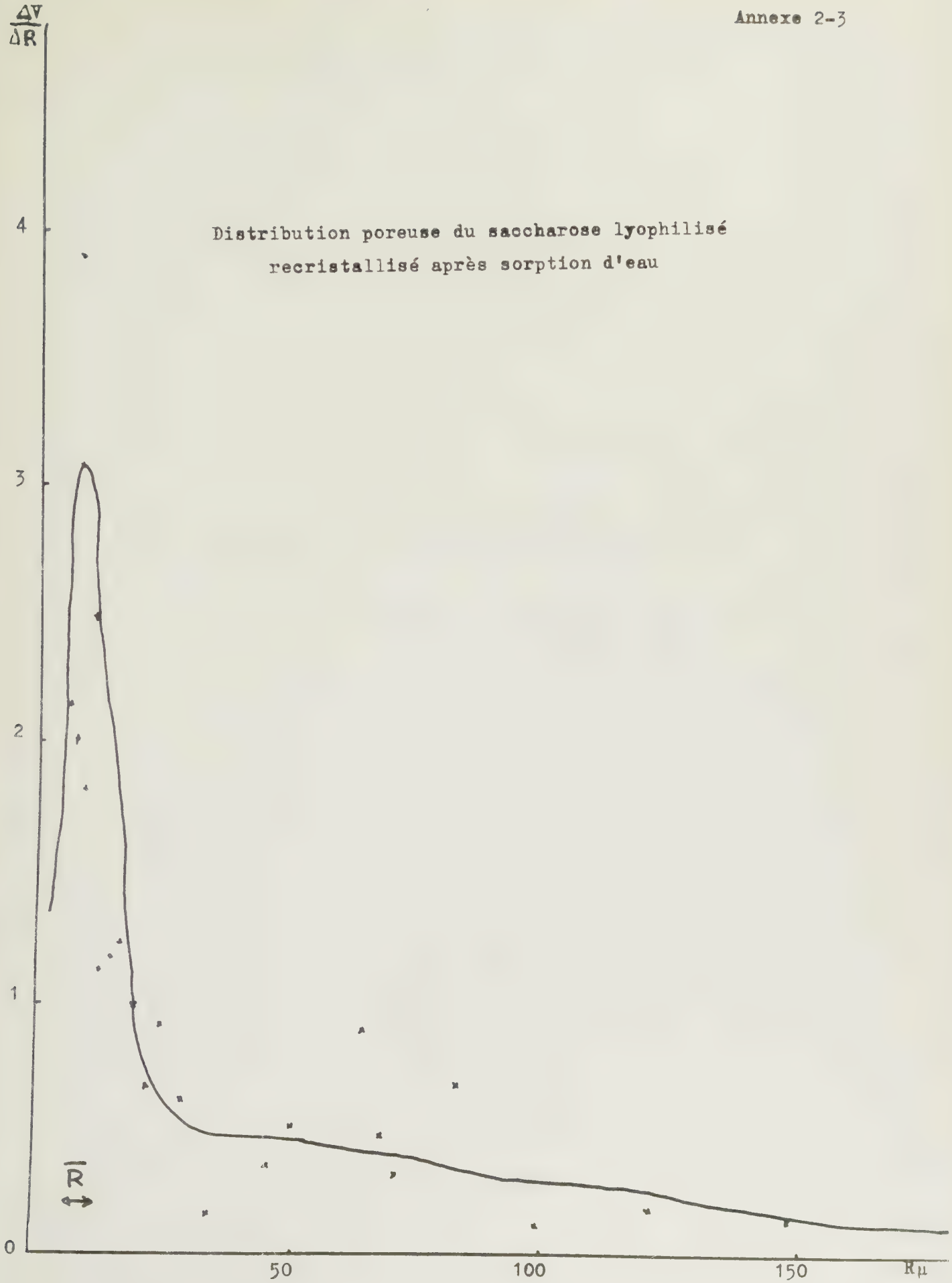
Annexe 2-2

Distribution poreuse du saccharose lyophilisé



Annexe 2-3

Distribution poreuse du saccharose lyophilisé
recristallisé après sorption d'eau



THESE DE DOCTEUR - INGENIEUR

présentée

par Monsieur MATHLOUTI Mohamed

"ETUDE de l'ETAT PHYSIQUE DU SACCHAROSE APRES CRYODESSICATION"

Vu et permis d'imprimer

D I J O N, le 13 Juin 1973.

Le Président de l'Université :

UNIVERSITÉ DE DIJON
Le Président

★Madame MORET-BAILLY.